

தனி உறுப்புகள்

(FREE RADICALS)

ம. கிருட்டினமூர்த்தி
பி. ராசமாணிக்கம்



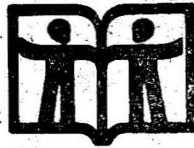
தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

த.பா.நி. (க.வெ.) வரிசை எண்—362

தனி உறுப்புகள்

ஆசிரியர்கள்
ம. கிருட்டினமூர்த்தி
வேதியியல் பேராசிரியர்,
அரசினர் கலைக் கல்லூரி,
கரூர்.

பி. ராசமாணிக்கம்
வேதியியல் துணைப் பேராசிரியர்,
அரசினர் கலைக் கல்லூரி,
கடலூர்.





தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition — October 1972

T.N.T.B.S. (C.P.) No. 362

Tamil Nadu Text Book Society

FREE RADICALS

M. KRISHNAMURTHY AND
P. RAJAMANICKAM

Price Rs. 4-65

'Published by the Tamil Nadu Text Book Society under the Centrally Sponsored Scheme of Production of books and literature in regional languages at the University level, of the Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture), New Delhi'.

Printed by
Jothi Press,
Madras-32.

அணிந்துரை

திரு. இரா. நெடுஞ்செழியன்
(தமிழகக் கல்வி-உள்ளாட்சித்துறை அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கிப் பன்னிரண்டாண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் பி.ஏ. வகுப்பு மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தையும் தமிழிலேயே கற்றுவந்தனர். 1968ஆம் ஆண்டின் தொடக்கத்தில் புகுமுக வகுப்பிலும் (P.U.C.), 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து பட்டப்படிப்பு வகுப்புகளிலும் அறிவியல் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளிலும் தொண்டு செய்வோர் இதற்கென்த் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறைகளில் நூல்கள் எழுதித் தர முன்வந்த நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத் திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மனநிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்று வருகிறது. இவ்வகையில், கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறிவியல் பாடங்களை மாணவர்க்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப்பதற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக் கழகம் ஆண்டுதோறும் எடுத்துவரும் பெருமுயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச் சொல்லவேண்டும்.

பல துறைகளில் பணிபுரியும் பேராசிரியர்கள் எத்தனையோ நெருக்கடிகளுக்கிடையே குறுகிய காலத்தில் அரிய முறையில் நூல்கள் எழுதித் தந்துள்ளனர்.

வரலாறு, அரசியல், உளவியல், பொருளாதாரம், தத்துவம், புவியியல், புவியமைப்பியல், மனையியல், கணிதம், இயற்பியல், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல், விலங்கியல், தாவரவியல், பொறியியல் ஆகிய எல்லாத் துறைகளிலும் தனி நூல்கள், மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் என்ற இரு வகையிலும் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் வெளியிட்டு வருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றான 'தனி உறுப்புகள்' என்ற இந்நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் 362ஆவது வெளியீடாகும். இதுவரை 397 நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன. இந் நூல் மைய அரசு கல்வி, சமூக நல அமைச்சகத்தின் மாநில மொழியில் பல்கலைக்கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்டத்தின் கீழ் வெளியிடப்படுகிறது.

உழைப்பின் வாரா உறுதிகள் இல்லை; ஆதலின் உழைத்து வெற்றி காண்போம். தமிழைப் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும். அதுவே தமிழன்னையின் குறிக்கோளுமாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக்கழகங்களின் பல்வகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம்கலந்த நன்றி உரியதாகுக.

இரா. நெடுஞ்செழியன்

பொருளடக்கம்

பக்கம்

1. முன்னுரை

வரைவிலக்கணங்கள்
(Definitions)

தனி உறுப்பு வேதியில் கரிமவேதியியலின் ஒரு புதிய கிளையாகும். W. A. வாட்டர்ஸ் (W. A. Waters), F. A. மாயோ (F. A. Mayo) என்ற வேதி நிபுணர்கள் கூறியுள்ளபடி, 1929-ம் ஆண்டுவரை கரிம வினைகளில் தனி உறுப்புகளின் பங்கிற்கு அவ்வளவு முக்கியத்துவம் கொடுத்ததாகத் தெரியவில்லை. ஆனால், தற்காலத்தில் தனி உறுப்பு வேதியில் தொழிற்துறையிலும், அறிமுறை விளக்கங்களை வழங்குவதிலும், பெரும் அளவில் முக்கியத்துவத்தைப் பெற்றுள்ளது. ஒளி தூண்டலினால் நிகழும் வினைகள், எரிதல், மூச்சுவிடல், மேலும் பல முக்கிய வினைகளில் தனி உறுப்புகள் பங்கு பெறுகின்றன. பிளாஸ்டிக் பொருள்கள், நூலிழைகள், ரப்பர்கள் ஆகியவற்றைத் தயாரிக்க பயன்படுத்தப் படும் வேதிமுறைகள் பல, தனி உறுப்புகளை இடைநிலைப்பொருள் களாகக் கொண்டுள்ளன. இங்ஙனம் பலதுறைகளிலும் முக்கியத்துவம் வாய்ந்த தனி உறுப்புகளைப் பற்றி விரிவாகக் கூறும் முன், வாசகர்களின் நலனைக்கருதி இப்புத்தகத்தில் பயன் படுத்தப்பட்டுள்ள சில வேதிச் சொற்களுக்கு முன்கூட்டியே இவ்வத்தியாயத்தில் வரை விலக்கணங்களையும் விளக்க உரை களையும் தர விழைக்கிறோம்.

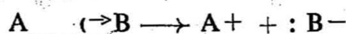
தனி உறுப்பு
(Free Radical)

ஒற்றை எலக்ட்ரான்களைக் (odd electrons) கொண்டுள்ள அணு அல்லது அணுக்களின் தொகுதியை **தனி உறுப்பு** என்கிறோம். பெரும்பாலான தனி உறுப்புகள் மின் நடுநிலையுடன் உள்ளன. அயனிகளாக உள்ள சில தனி உறுப்புகளும் உண்டு. இந்த வரையறையை விளக்கும் வகையில் சில உதாரணங்கள் கீழே அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளது.

தனி உறுப்புகள்	பெயர்கள்
$CH_3\cdot$	மெத்தில் தனி உறுப்பு
$C_2H_5\cdot$	எத்தில் தனி உறுப்பு
$C_6H_5\cdot$	ஃபினைல் தனி உறுப்பு
$(C_6H_5)_3\ C\cdot$	டிரை ஃபினைல் மெத்தில் உறுப்பு
$CH_3-\overset{O\cdot}{\underset{C}{\vert}}=O$	அசிட்டேட் உறுப்பு
$CH_3CO\cdot$	அசிட்டைல் உறுப்பு
$Cl\cdot$	குளோரின் அணு (அ) தனி உறுப்பு
$Na\cdot$	சோடியம் அணு
$NO_2\cdot$	நைட்ரஜன் டைஆக்ஸைடு
$[H_3C\cdot\underset{\cdot}{H}]^+$	மீத்தேன் உறுப்பு (cation—எதிர் அயனி) (நேர் மின்னேற்ற முடையது)
$C_6H_6^{\dot{-}}$	பென்சீன் உறுப்பு (anion—நேர் அயனி) (எதிர் மின்னேற்ற முடையது)

வேதி சக பிணைப்புகள் இரு எலக்ட்ரான்களால் ஆனவை. சகபிணைப்பு பிளவு அடைதல் இருவகையில் நிகழலாம். அவை (i) சமமற்ற பிளவு (heterolysis), (ii) சமப்பிளவு (homolysis).

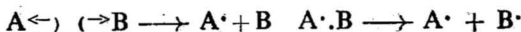
(i) சமமற்ற பிளவு: இவ்வகையில் பிணைப்பிற்குரிய இரு எலக்ட்ரான்களும் ஒரே பாதியுடன் இணைந்து காணப்படுகின்றன. (எனவே இருவகை அயனிகள் உண்டாகின்றன).



$$A \curvearrowright B \longrightarrow A^+ + :B^-$$

உண்டான இரு பகுதிகளும் வெவ்வேறுவகை மின் சுமையுடன் காணப்படுவதால், இத்தகைய பிளவை சமமற்ற பிளவு என்கிறோம். இப்பிளவினால் உண்டாகும், மின் சுமை கொண்ட பகுதிகளையே, நாம் அயனிகள் என்கிறோம்.

(ii) சமப் பிளவு : இவ்வகைப் பிளவினால் உண்டாகும் ஒவ்வொரு பகுதியும் ஒரு ஒற்றை எலக்ட்ரானுடன் இணைந்து காணப்படுகிறது. இவ்வகைப் பிளவை சமப்பிளவு என்கிறோம். இப்பிளவினால் உண்டாவதே தனி உறுப்புகள் ஆகும்.



பெரும்பாலான கரிம மூலக்கூறுகளிலுள்ள சகபிணைப்புகளைப் பிளப்பதற்கு, மிகையான ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது. சாதாரண மாக வெப்பநிலை 400°−500°C அளவிற்கு உயரும்வரை C—C, C—H பிணைப்புகள் பிளவடைவதில்லை. அதிக வெப்பநிலைகளில் அல்லது குறைந்த வெப்பநிலைகளில் தனி உறுப்புகளை உண்டாக்கக் கூடிய வினைவேக மாற்றிகளின் முன்னிலையில்தான், மேற்கண்ட தனி உறுப்பு வினைகள் சாதகமாக நிகழ்கின்றன. தனி உறுப்பு களைக் கொண்டவினைகள் பெரிதும் வாயு நிலையிலும், முனைவிலாக் கரைப்பான்களிலும் (non polar solvents) நடைபெறுகின்றன. வாயு வினைகளில் சமமற்ற பிளவு நிகழ, கரைப்பான் ஏதும் இல்லாததால் சம பிளவே நிகழ்கிறது. எனவேதான் வாயு வினை களில் தனி உறுப்புகள் உண்டாகின்றன. பிளவுக்கு உட்படும் பிணைப்புகள் மிகக் குறைந்த முனைவுத்தன்மையை உடையவை களாகவும், குறைந்த மின்கோடு புகு ஊடக எண்ணைக் (dielectric constant) கொண்ட கரைப்பான்களில் வினை நிகழ்வதாகவும் இருப்பின், சமப்பிளவை எதிர்பார்க்கலாம். மிகக் குறைந்த முனைவைக் கொண்ட பிணைப்புகள் : C—C, C—N; அதிக முனைவைக் கொண்ட பிணைப்புகள் : O—H, N—H, C—Cl; (அயனிச் சேர்மங்கள், அதிக மின்கோடு புகு ஊடக எண்ணைக் கொண்ட கரைப்பான்களில் எளிதில் கரைந்து, அயனிகளாதலை நினைவில் கொள்க.) எனவே முனைவிலாக்கரைப்பான்களில் வினை நிகழ்வது. சமப்பிளவிற்கு அதாவது தனி உறுப்புகள் உண்டாவதற்குச் சாதகமாக உள்ளது என அறிகிறோம்.

சில கரைப்பான்களின் மின்கோடு புகு ஊடக எண்கள்

தனி உறுப்பு உண்டாதலுக்குச் சாதகமான கரைப்பான்கள்

சைக்ளோ ஹெக்சேன்	2·0	பென்சீன்	2·3
கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு	2·2	குளோரஃபாரம்	4·7
கார்பன் டை சல்பைடு	2·6	ஈத்தர்	4·3

அயனியாக்கலுக்குச் சாதகமான கரைப்பான்கள்

பிரிடீன்	12·5	அசிட்டோன்	19·6
மெத்தில் ஆல்கஹால்	32·4	எத்தில் ஆல்கஹால்	25·0
நைட்ரோ பென்ஸீன்	36	ஃபார்மிக் அமிலம்	48
நீர்	80	ஹைட்ரஜன் சயனைடு	95

சமப்பிளவு நிகழ்ந்து தனி உறுப்புகள் உண்டாக சாதகமாக உள்ள சில சூழ்நிலைகள் பின்வருமாறு :

(1) அதிக வெப்பநிலை
(2) தனி உறுப்பு வினைவேகமாற்றிகள் (பெராக்சைடுகள்) முன்னிலையில் வினை நிகழ்வது
(3) வாயுநிலையில் வினை நிகழ்வது
(4) முனைவிலா கரைப்பான்களில் வினை நிகழ்வது
(5) மிகக்குறைந்த முனைவைக்கொண்ட சகபிணைப்புகள் பிளவுக்கு உட்படுவது.

தனி உறுப்புகள் இருவகைப்படும். அவை : (i) குறுகிய வாழ்வு தனி உறுப்புகள், (ii) நீண்ட வாழ்வு தனி உறுப்புகள். மெத்தில், எத்தில் போன்ற மிகக்குறைந்த நிலைப்புத்தன்மையைக் கொண்ட உறுப்புகளை குறுகிய வாழ்வுடைய தனி உறுப்புகள் என்றும், நிலைப்புத்தன்மையை அதிகமாகக் கொண்டுள்ள டிரைஃபினைல் மெத்தில் $(C_6H_5)_3C$. போன்றவைகளை நீண்ட வாழ்வு தனி உறுப்புகள் வினைகளில் கிளர்வுடைய இடைநிலைப் பொருள்களாகத் தோன்றுகின்றன. எனவே இவற்றைப் பெற முடிவதில்லை.

தனி உறுப்பு வினைகளின் முக்கிய வகைகள் (Main Types of Radical Reactions)

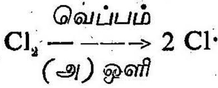
எலக்ட்ரான் இணையை (pair) உண்டாக்கும், அல்லது எலக்ட்ரான் இணையைப் பிரித்து, ஒற்றை எலக்ட்ரான்களைக் கொண்ட உறுப்புகளை உண்டாக்கும் வினைகளையெல்லாம் **தனி உறுப்பு வினைகள்** என்கிறோம். இத்தனி உறுப்பு வினைகளை மூன்று முக்கிய வகைகளாகப் பிரிக்கலாம் அவை :

(i) தனி உறுப்புகள் உண்டாகும் வினைகள்

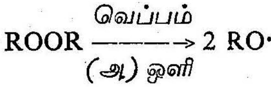
(ii) தனி உறுப்புகள் அழியும் வினைகள்

(iii) ஒற்றை எலக்ட்ரானின் இடமாறுதலைக் கொண்ட வினைகள்.

(i) இரு எலக்ட்ரான் பிணைப்புகள் பிளவுறும் போது தனி உறுப்புகள் இணையாக (in pairs) உண்டாகின்றன. ஹாலஜன்கள் அல்லது பெராக்சைடுகள் ஒளி அல்லது வெப்பத்தால், சிதைவடையும்போது தனி உறுப்புகள் இணை இணையாக உண்டாகின்றன.

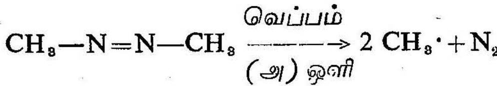


$$Cl_2 \xrightarrow[\text{(அ) ஒளி}]{\text{வெப்பம்}} 2\,Cl\cdot$$



$$ROOR \xrightarrow[\text{(அ) ஒளி}]{\text{வெப்பம்}} 2\,RO\cdot$$

அசோ (azo) சேர்மங்கள் ஒளி (அல்லது) வெப்பத்தால் சிதையும்போதும் உறுப்புகள் இணையாக உண்டாகின்றன.



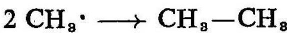
$$CH_3{-}N{=}N{-}CH_3 \xrightarrow[\text{(அ) ஒளி}]{\text{வெப்பம்}} 2\,CH_3\cdot + N_2$$

(ii) தனி உறுப்புகள் அழியும்போதும் இணையாகவே அழிகின்றன. அணுக்களாக உள்ள தனி உறுப்புகளை எடுத்துக் கொண்டால், கூடுகையினால் முடிதல் (terminations) நிகழ்கிறது. சான்றாக இரு குளோரின் அணுக்கள் இணைந்து குளோரின் மூலக்கூறு ஏற்படுகிறது.



$$2\,Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$$

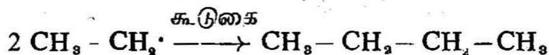
மெத்தில் உறுப்புகளும் கூடுதலினால் அழிந்து ஈத்தேன் உண்டாகிறது.



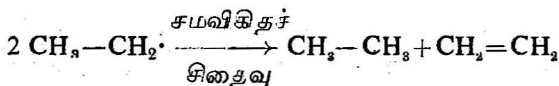
$$2\,CH_3\cdot \longrightarrow CH_3{-}CH_3$$

சிக்கலான ஆல்கைல் (alkyl) உறுப்புகள் கூடுதல் அல்லது **சமவிகிதச் சிதைவு** (disproportionation) முறையில் முடிவு நிலையை அடைகின்றன. சமவிகிதச் சிதைவு என்பது, ஒத்த இரு தனி உறுப்புகளுக்கிடையே வினை நிகழும்போது, வேறுபட்ட

இரு விளைபொருள்கள் உண்டாவதாகும். சான்றாக, எத்தில் உறுப்பு பின்வருமாறு அழிகிறது.



$$2\,CH_3-CH_2\cdot \xrightarrow{\text{கூடுகை}} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$



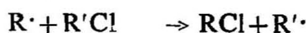
$$2\,CH_3-CH_2\cdot \xrightarrow[\text{சிதைவு}]{\text{சமவிகிதச்}} CH_3-CH_3+CH_2=CH_2$$

இங்கு எத்தில் உறுப்பு சமவிகிதச் சிதைவு அடைதலை தனி உறுப்புகளின் இடைப்பட்ட ஹைட்ரஜனேற்றம் எனவும் கூறலாம்.

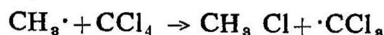
(iii) தனி உறுப்பு வினைகளின் வகைகளுள் மிகவும் குறிப்பிடத்தக்கது, ஒற்றை எலக்ட்ரானின் இடமாறுதலைக் கொண்ட வினையாகும். இவ்வகை வினையில் ஒற்றை எலக்ட்ரான் இடமாற்றம் அடைகிறது. ஆனால் உறுப்புகளின் எண்ணிக்கை மாறுவதில்லை. இவ்வினையில் எடுத்துக்காட்டுகள் எல்லாம் அணுமாற்ற முறையில் (atom-transfer process) அமைந்தவையாகும். பெரிதும் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு அல்லது ஒரு ஹாலஜன் அணு பின்கண்டபடி மாற்றம் அடைகிறது.



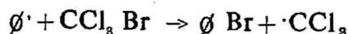
$$R\cdot + R'H \rightarrow RH + R'\cdot$$



$$R\cdot + R'Cl \rightarrow RCl + R'\cdot$$



$$CH_3\cdot + CCl_4 \rightarrow CH_3\,Cl + \cdot CCl_3$$



$$\phi\cdot + CCl_3\,Br \rightarrow \phi\,Br + \cdot CCl_3$$

இது போன்ற வினைகளை மாற்றவினைகள் (transfer reactions) என்றும், உறுப்புகளுடன் வினைபுரியும் மூலக்கூறுகளை **மாற்ற கரணிகள்** (transfer agents) என்றும் கூறுகிறோம்.

சங்கிலித் தொடர் வினை
(Chain Reaction)

தனி உறுப்பு வினைகள் எல்லாம் பொதுவாக சங்கிலித்தொடர் போல் செயல்படுகின்றன. பல வளையங்கள் தொடர்ச்சியாக இணைவதால் உண்டாகும் சங்கிலியைப் போல பல தனிப்பட்ட வினைகள் தொடர்ச்சியாக நிகழ்வதால் உண்டாவதே சங்கிலித் தொடர்வினை. சங்கிலித் தொடர்வினை மூன்று படிகளால் ஆனது. முதல்படி துவக்கம் எனப்படும்.

(i) துவக்கம் (Initiation)

இப்படியில் தனி உறுப்புகள் உண்டாகின்றன. வினை துவக்கி வைக்கப்படுகிறது. இரண்டாவது படி தொடர்தல் எனப்படும்.

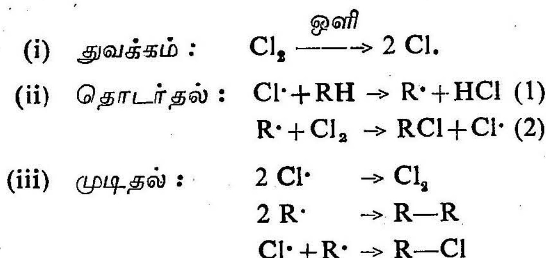
(ii) தொடர்தல் (Propagation)

இப்படியில் தனி உறுப்புகளின் எண்ணிக்கை மாறாமல் வினை தொடர்ந்து நிகழ்ந்து கொண்டே இருக்கிறது. மூன்றாவது படி முடிதல் எனப்படும்.

(iii) முடிதல் (Termination)

இதில் தனி உறுப்புகள் அழிக்கப்படுகின்றன. வினை முற்றுப் பெறுகிறது.

ஒளி தூண்டலினால் ஹைட்ரோகார்பன் குளோரினேற்றம் அடைதல், சங்கிலித்தொடர் வினைக்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும்.



(i) துவக்கம் : $Cl_2 \xrightarrow{\text{ஒளி}} 2\,Cl.$

(ii) தொடர்தல் : $Cl^{\cdot} + RH \rightarrow R^{\cdot} + HCl$ (1)

$R^{\cdot} + Cl_2 \rightarrow RCl + Cl^{\cdot}$ (2)

(iii) முடிதல் : $2\,Cl^{\cdot} \rightarrow Cl_2$

$2\,R^{\cdot} \rightarrow R{-}R$

$Cl^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow R{-}Cl$

குளோரின் மூலக்கூறுகள் ஒளியை உறிஞ்சி போதுமான அளவு கிளர்வுறுவதால், Cl–Cl பிணைப்பு பிளவடைகிறது; குளோரின் தனி உறுப்பு உண்டாகிறது. இவ்வாறு ஒளியினால் தூண்டப்பட்டு துவங்கிய வினை (1), (2) ஆகிய வினைகளினால் தொடர்ச்சியாக செயல்படுகிறது. வினை (1) ஹைட்ரஜன் அணு மாற்ற வினையாகும்; இங்கு ஆல்கைல் உறுப்பு உண்டாகிறது. வினை (2) குளோரின் அணு மாற்ற வினையாகும். இவ்விரு வினைகளைக் கூட்ட கிடைப்பது.



$R{-}H + Cl_2 \rightarrow R{-}Cl + HCl$ (3)

மேற்கண்ட குளோரினேற்றத்தில், விளைபொருளான ஆல்கைல் குளோரைடு தொடர்தல் படியில் உண்டாகிறது. சங்கிலித் தொடர்வினைகளில், தொடர்தல் படிகள் மிகவும் முக்கியத்துவம் வாய்ந்தவையாகும்; ஏனெனில் வினையில்

உண்டாகும் விளைபொருள்களைப் பற்றி அறிய அவையே அடிப்படையாக உள்ளன. தொடர்தல் படிகளில் பங்கு கொண்டுள்ள தனி உறுப்புகளை **சங்கிலிக் கடத்திகள்** (chain carriers) என்கிறோம். மேற்கண்ட வினையில் Cl·, R· ஆகிய இரண்டும் சங்கிலிக்கடத்திகளாகும். தனி உறுப்பு சங்கிலித்தொடர் வினைகளில், தொடர்தல் என்பது ஒரு படியாகும். இத்தொடர்படியில் நிகழும் வினைகள் நான்கு முக்கிய வகைகளாகும். அவை :

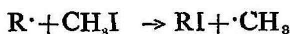
(i) அணு இடமாற்ற வினைகள் (Atom-transfer reactions)

(ii) கூட்டு வினைகள் (Addition reactions)

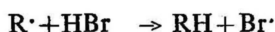
(iii) தனி உறுப்பு உட்சார்ந்த பிளவு வினைகள் (Fragmentation reactions)

(iv) தனி உறுப்பு அமைப்பு மாற்றங்கள் (Rearrangements).

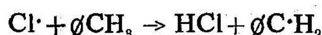
(i) அணு இடமாற்ற வினைகள் : சங்கிலித் தொடர் வினைகளில் தொடர்தல், வரிசையாக நிகழும்போது ஒன்று அல்லது ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட அணு-மாற்ற வினைகள் நடைபெறுகின்றன. மேற்கண்டபடி இவ்வினைகள் பொதுவாக ஹைட்ரஜன் அல்லது ஹாலஜன் மாற்றவினைகளாக உள்ளன. வேறு சில எடுத்துக்காட்டுகள் பின்வருமாறு :



$$R^{\cdot} + CH_3I \rightarrow RI + {}^{\cdot}CH_3$$



$$R^{\cdot} + HBr \rightarrow RH + Br^{\cdot}$$

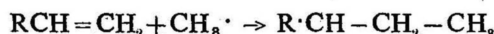


$$Cl^{\cdot} + \phi CH_3 \rightarrow HCl + \phi C^{\cdot}H_2$$

(ii) கூட்டு வினைகள் : இவ்வகை வினைகளில் தனி உறுப்புகள் ஒலிஃபின்களுடன் சேர்க்கையில் ஈடுபடுவதால், புதிய தனி உறுப்புகள் தோன்றுகின்றன. சில எடுத்துக்காட்டுகள் :



$$RCH = CH_2 + Cl^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot}CH - CH_2Cl$$

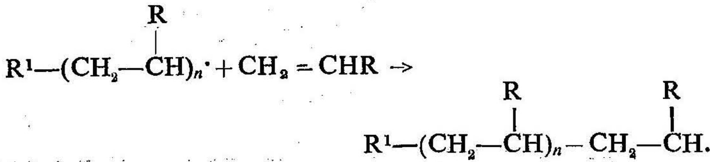


$$RCH = CH_2 + CH_3^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot}CH - CH_2 - CH_3$$

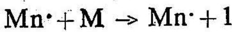
கூடுதல், நிலையான தனி உறுப்பு உண்டாகும் வகையில் நிகழ்கிறது; மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகளில், ஓரிணைய உறுப்பைக் (primary radical) காட்டிலும் ஈரிணைய உறுப்பு (secondary radical) உண்டாகிறது, அலிஃபாட்டிக் உறுப்புகளின் நிலைப்புத் தன்மை கீழ்க்கண்ட வரிசையில் அதிகமாகிறது.

ஓரிணைய உறுப்பு < ஈரிணைய உறுப்பு < மூவிணைய உறுப்பு

ஒலிஃபின்களின் (olefins) தனி உறுப்பு பலபடி ஆக்கல் (radical polymerisation) கூட்டு வினையைக் கொண்டுள்ளது. இங்கு n ஒலிஃபின் உறுப்புகளைக் கொண்டுள்ள ஒரு பலபடி (polymer) மேலும் ஓர் ஒலிஃபின் உறுப்பை எடுத்துக் கொண்டு n+1 உறுப்பாகிறது. இதை $CH_2=CHR$ என்ற ஒலிஃபினுக்கு பின்வருமாறு காட்டலாம்.



இவ்வினையை சுருக்கமாக,

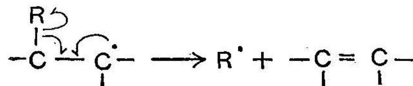


இங்கு, M=ஒலிஃபின் [ஒருபடி (monomer)]

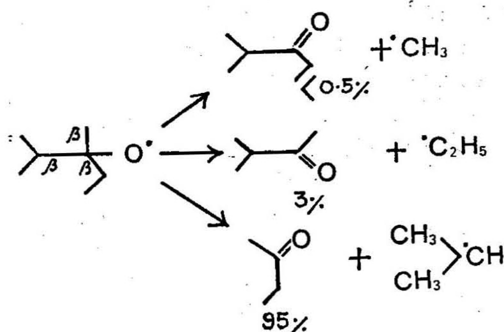
$M_n^{\cdot}$ = n ஒருபடிகளைக் கொண்ட பலபடி சங்கிலி.

மேற்கண்ட வினையிலும் சேர்க்கை, ஓரிணைய உறுப்பு உண்டாகாதவாறு மிகவும் நிலையான ஈரிணைய உறுப்பு உண்டாகுமாறு நிகழ்தலைக் கவனிக்க.

(iii) தனி உறுப்பு உட்சார்ந்த பிளவு வினைகள் : சில சமயங்களில் சங்கிலியிலுள்ள ஏதாவது ஓர் உறுப்பு பிளவு அடைகிறது. பொதுவாக நிகழும் பிளவு β பிளவாக உள்ளது; இப்பிளவில், ஒற்றை எலக்ட்ரானிலிருந்த β இடத்திலுள்ள ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரான்கள் இரண்டாகப் பிரிகிறது. அதனால் பிளவு உறுப்பின் ஒரு பகுதி தனி உறுப்பாக வெளிப்படுத்தப்படுகிறது.



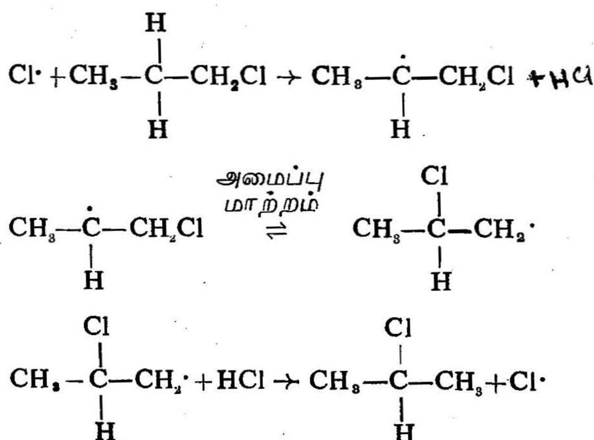
இவ்வகை வினை, கூட்டு வினைக்கு எதிர்மாறானது. மூன்று β எலக்ட்ரான் ஜோடிகள் உள்ளன. எனவே, β பிளவு மூன்று விதமாக நிகழ வாய்ப்பு உள்ளது. மூன்று விதங்களிலும் எந்த β பிளவு நிகழுமானால் மிக நிலையான உறுப்பு உண்டாகுமோ அந்த β பிளவு சாதகமாக நிகழ்கிறது. சான்றாக, ஆல்காக்சி (alkoxy) உறுப்பு மூன்றுவித β பிளவு அடைந்து மூவகை ஜோடி வினை பொருள்களை உண்டாக்குகிறது.



ஐசோபுரோப்பைல் உறுப்பு உண்டாவதற்குக் காரணமான β பிளவினால், கிடைத்துள்ள விளைபொருளின் சதவீதம் மற்ற விளைபொருள்களின் சதவீதத்தைவிட அதிகமாக இருத்தலைக் காண்க. எனவே சாதகமாக நிகழக்கூடிய பிளவு, நிலையான உறுப்பை உண்டாக்கும், பிளவே என அறிகிறோம். மேற்கண்ட உறுப்புகளின் நிலைப்புத்தன்மை வரிசை.

ஐசோ Pr· > Et· > Me·

(iv) தனி உறுப்பு அமைப்பு மாற்றங்கள்: தொடர் வரிசை (propagation sequence) வினைகளில், சில சமயங்களில், தனி உறுப்பு அமைப்பு மாற்றங்கள் நிகழ்வதும் உண்டு. 1 குளோரோ புரோப்பேன், HCl-யிலிருந்து கிடைக்கும் Cl அணுக்களுடன் வினைபுரியும்போது, Cl அணு இடமாற்றம் அடைதலை பின் வருமாறு காட்டலாம்.



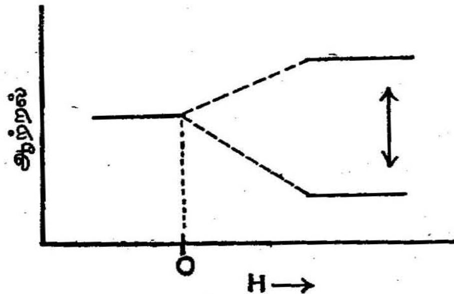
தனி உறுப்புகளைக் கண்டறிதல்
(Detection of Free Radicals)

பெரும்பாலான தனி உறுப்புகள் மிகவும் வீரிய முடையவைகளாக உள்ளன; இவ்வீரியத் தன்மை காரணமாக இத்தனி உறுப்புகள் நிலைத்து இருப்பதில்லை. இருப்பினும் இத்தகைய தனி உறுப்புகளை அவற்றின் காந்தப் பண்புகளிலிருந்து அறிந்து கொள்ள முடிகிறது. தனி உறுப்புகள் எல்லாம் பாராகாந்தத் **(paramagnetic)** தன்மையைப் பெற்றுள்ளன. இதற்குக் காரணம் இவைகள் பெற்றிருக்கும் இயக்கமுறு ஒற்றை எலக்ட்ரான்களே.

தனி உறுப்புகளைக் கண்டறிய பயன்பட்ட மிகப்பழைய முறை காந்த ஏற்புத்திறன் **(magnetic susceptibility)** அளவியலாகும். பல பொருள்கள் டயாகாந்தத் **(diamagnetic)** தன்மையுடன் காணப்படுகின்றன; அதாவது, ஒரு சக்தி வாய்ந்த காந்தத்தின் இரு முனைகளுக்கு இடையே அவைகளை வைத்தால், அவை காந்தபுலத்தினின்று வெளியேற ஒரு விசையை உந்துகிறது. இந்த விசைக்குக் காரணம் மூலக்கூறில் உள்ள, எல்லா ஜோடி எலக்ட்ரான்களும் ஒரு மிக்க வரிசைப்பட்டு, வெளிகாந்த புலத்தை வெறுப்பதேயாகும். எனவே மூலக்கூறுகள் காந்த புலத்தினால் வெறுக்கப்படுகின்றன. இதற்கு மாறாக இணையா **(unpaired)** ஒற்றை எலக்ட்ரான்களைக் கொண்டுள்ள மூலக்கூறுகள் பாராகாந்தத் தன்மையுடன் காணப்படுகின்றன. அதாவது, இத்தகைய மூலக்கூறுகளைக் காந்தபுலம் கவருகிறது. இத்தகைய மூலக்கூறுகளில் நிலவும், எல்லா ஜோடி எலக்ட்ரான்களின் டயாகாந்த பண்பையும் ஒற்றை எலக்ட்ரானின் பாராகாந்தப் பண்பு எதிர்த்து செயல்படுகிறது. எனவே இவை காந்தம் உட்புகவிடும் மூலக்கூறுகளாக உள்ளன. ஆகையினால் பாராகாந்த ஏற்புத் திறனை அளப்பது தனி உறுப்புகளைக் கண்டறிய உதவும் சிறந்த முறை எனக்கொள்ளலாம். ஹெக்சா ஃபினைல் ஈத்தேன் டயாகாந்தத் தன்மையுடையதாகவும், டிரை ஃபினைல் மெத்தில் உறுப்பு பாராகாந்தத் தன்மையுடையதாகவும் உள்ளன.

ஒற்றை எலக்ட்ரானின் பாராகாந்தத் தன்மையை நேரடியாகக் கண்டறிய 1945ல் ஒரு புதிய நுட்பமுறை கண்டுபிடிக்கப் பட்டது. அந்த முறையை எலக்ட்ரான் பாராகாந்த ஒத்த அதிர்வு முறை **(electron paramagnetic resonance)** அல்லது எலக்ட்ரான் சுழற்சி ஒத்த அதிர்வு **(electron spin resonance)** முறை என்கிறோம். இதையே சுருக்கமாக **epr** முறை அல்லது **esr** முறை என்றும் கூறுகிறோம். ஒவ்வொரு எலக்ட்ரானும், சுழற்சியையும்

அத்துடன் இணைந்த காந்த திருப்புத் திறனையும் (magnetic moment) பெற்றிருக்கக்கூடும் எனக்கொள்ளலாம். வெளிகாந்த புலத்தை பிரயோகிக்கும்போது, எலக்ட்ரானின் காந்த திருப்புத் திறன் காந்தபுலத்தைச் சார்ந்தோ அல்லது எதிராகவோ நெறிபடலாம். ஆகையினால் இரு ஆற்றல் மட்டங்கள் இருக்கக்கூடும். அவற்றில் ஏதாவது ஒன்றில் எலக்ட்ரான் காணப்படலாம். இவ்விரு ஆற்றல் மட்டங்களிடையே எலக்ட்ரான் மாற்றம் அடைவது நிற நிரலின் (spectrum) நுண் அலை பகுதியில் (microwave region) ஓர் உட்கவர் வரியை தோற்றுவிக்கிறது (படத்தைக் காண்க).



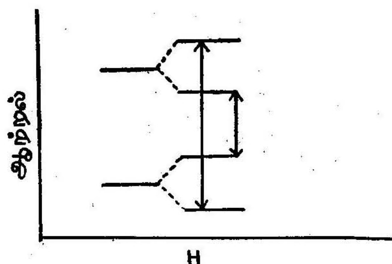
காந்த புலத்தில், (H) ஆற்றல் மட்டங்களிடையே எலக்ட்ரானின் மாற்றம்

படம் 1

பெரும்பாலான epr நிற நிரல் ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட வரிகளைப் பெற்றுள்ளன. இதற்குக் காரணம் நிற நிரலின் வரிகள் நுண் வரிகளாக (hyperfine splitting) பிரிகை அடைவதேயாகும். காந்தத் திருப்புத்திறனை கொண்டுள்ள ஓர் அணுக்கருவின் மீது தனி உறுப்பின் ஒற்றை எலக்ட்ரான் நிலவி இருப்பின் இவை இரண்டின் காந்தத் திருப்புத் திறன்கள், ஒன்றுடன் ஒன்று செயல்பட்டு, (interacts) ஆற்றல் மட்டங்களை மேலும் பிரியச் செய்கின்றன. இதனால் தோன்றுவதே நுண் வரிகள். காந்தத் திருப்புத்திறன்களுடன் காணப்படும் அணுக்கருக்களைப் பெற்றுள்ள அணுக்களுக்கு H, F^{19}, N^{15}, C^{13}, P^{31} ஆகியவை எடுத்துக்காட்டுகளாகும்.

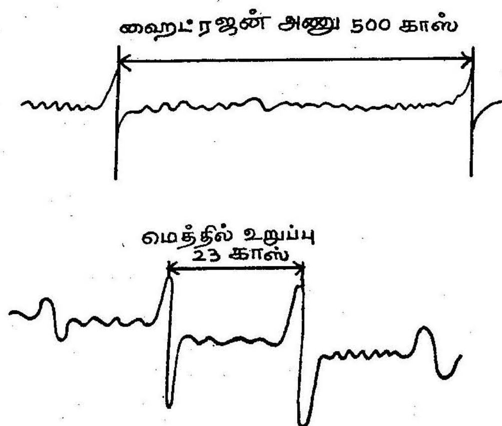
ஓர் ஒற்றை எலக்ட்ரானும் ஒரு புரோட்டானும் ஒன்றுடன் ஒன்று செயல்படுவதை எடுத்துக் கொள்வோம். புரோட்டானின் காந்த புலம் வெளிகாந்த புலத்தை அதிகரிக்கவோ அல்லது குறைக்கவோ செய்யலாம். பிறகு படம் 1ல் காட்டப்பட்டுள்ள ஒவ்வொரு ஆற்றல் மட்டமும் புரோட்டானின் காந்தத் திருப்புத்

திறனல் பாதிக்கப்பட்டு இரண்டாகப் பிரிகை அடைகிறது. படம் 2-ஐக் காண்க. எலக்ட்ரான்கள் ஆற்றல் மட்டங்களை மாற்றும் போது அணுக்கரு சுழற்சிகள் மாறுவதில்லை. ஆகவே ஒத்த



காந்த புலத்தில் ஒரு புரோட்டானும்
ஓர் எலக்ட்ரானும் செயல்படுவதால் பெயர்வுகள்
படம் 2

அணுக்கரு சுழற்சியுடைய ஆற்றல் மட்டங்களிடையே மட்டும் இரண்டு ஆற்றல் மாற்றங்கள் காணப்படுகின்றன. எனவே இரு மாற்றங்கள் நிகழ்கின்றன. முன்பு ஒரு epr வரியை உண்டாக்கிய



ஹைட்ரஜன் அணு, மெத்தில் உறுப்பு epr நிறநிரல்
படம் 3

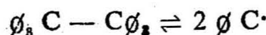
எலக்ட்ரான் இப்போது இருவரிகளை உண்டாக்குகிறது. இருவரி நிறநிரலை உண்டாக்கக் கூடும் என்று குறிப்பிடத்தக்க தனி உறுப்புகள் H·, ·$CHCl_2$ ஆகியவைகளாகும். n சமானமான

ப்ரோட்டான்கள் ஓர் எலக்ட்ரானுடன் செயல்பட்டால் நிறநிரலில் n + 1 வரிகள் காணப்படுகின்றன. சான்றாக 3 புரோட்டான்களைக் கொண்டுள்ள மெத்தில் உறுப்பு நான்கு வரிகளை கொண்ட நிறநிரலை உண்டாக்க வேண்டும். படம் 3 H· உறுப்பு மற்றும் $\cdot CH_3$ உறுப்பின் நிறநிரலை காட்டுகிறது.

எதிர்பார்த்தது போலவே, அதில் ஹைட்ரஜன் தனி உறுப்புக்கு இரு வரிகளும் மெத்தில் தனி உறுப்புக்கு நான்கு வரிகளும் இருத்தலைக்காண்க. ஹைட்ரஜனை எடுத்துக் கொண்டால், எலக்ட்ரான் உண்மையில் அணுக்கரு சுழற்சியைக் கொண்ட அணுவின் மீதே உள்ளது. மெத்தில் உறுப்பை நோக்கின், எலக்ட்ரான் கார்பன் அணு மீது உள்ளது. எனவே கார்பனை அடுத்துள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் ஒற்றை எலக்ட்ரான் செயல்படுதல் குறைவாக இருக்கும்.

நிற நிரல்
(Spectra)

தனி உறுப்புகளைக் கண்டு அறிய ஒளி நிற நிரலையும் பயன்படுத்தலாம், டிரைஃபினைல் மெத்தில் உறுப்பு, கரைசலில் மஞ்சள் நிறமுடன் காணப்படுகிறது.

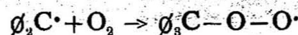


$$\phi_3 C - C\phi_3 \rightleftharpoons 2\,\phi\,C\cdot$$

நிறமற்றது — மஞ்சள் நிறமானது

டயாகாந்தப் பண்புடையது — பாராகாந்தப் பண்புடையது

அயோடின் அல்லது ஆக்ஸிஜன் இருப்பின், மஞ்சள் நிறம் வெளுத்து விடுகிறது.

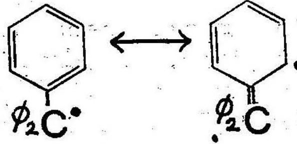


$$\phi_2 C\cdot + O_2 \rightarrow \phi_3 C - O - O\cdot$$

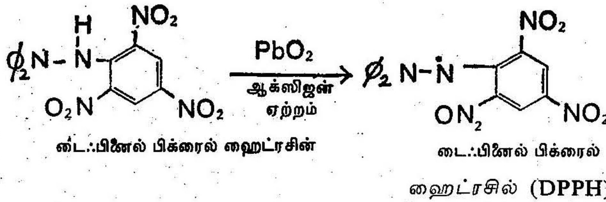
நிறமற்றது

டிரைஃபினைல்மெத்தில் உறுப்பு எதிர்பாராத அளவிற்கு மிகவும் நிலையாக உள்ளது. இதை பின்வருமாறு விளக்கலாம்: பருத்த ஃபினைல் தொகுதிகள் கார்பனைச்சுற்றி இருத்தலால், உண்டான உறுப்புகள் இருபடியாதல் மூலம் மீண்டும் இணைதல், ஓரளவிற்குத் தடுக்கப்படுகிறது. எனவே பருத்த ஃபினைல் தொகுதிகள் கார்பனைச் சுற்றி இருப்பது, ஹெக்சா அரைல் ஈத்தேனின் பிரிகைக்குச் சாதகமாக உள்ளது. மேலும் பிரிகையினால் உண்டாகும் டிரைஃபினைல் மெத்தில் உறுப்பிற்கு அதிக எண்ணிக்கையில் உடன் இசை (resonance) அமைப்புகள் உள்ளன. அதன் காரணமாக ஒற்றை எலக்ட்ரானின் செறிவு

பென்சீன் வளையங்களுக்குள் உள்ளடங்கிய நிலையைப் பெறு கிறது. எனவே, உறுப்பு நிலைத்தன்மையைப் பெறுகிறது. கார்பன் மீதுள்ள ஒற்றை எலக்ட்ரான் செறிவு ஒரு பென்சீன் வளையத்தின் ஆர்த்தோ இடத்தில் இருப்பதாக கீழே காட்டப் பட்டுள்ளதைக் காண்க.



டைஃபீனைல் பிக்ரைல் ஹைட்ரசினை ஹைட்ரசில் உறுப்பாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்யலாம்.



ஹைட்ரசில் (DPPH)

DPPH உறுப்பு, ஆழ்ந்த ஊதா நிறத்தைப் பெற்றுள்ளது. இது திண்மநிலையில் வருடக்கணக்கில் நிலையாகக் காணப்படுகிறது. இதன் 10^{-5}M கரைசல்கள் கூட அளந்தறியக்கூடிய அளவிற்கு நிறமுடையவைகளாக உள்ளன. எனவே பிற தனி உறுப்புகளைக் கண்டறிய இதனை ஒரு நிறங்காட்டியைப் போல பயன் படுத்தலாம்.

தடுப்புப் பொருள்கள்
(Inhibitors)

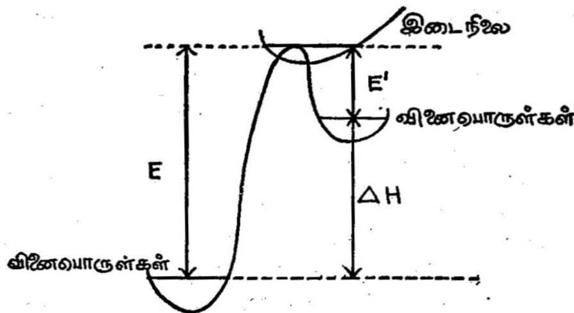
தனி உறுப்புகளுடன் மிகவேகமாக வினைபடக்கூடிய பொருள்கள், ஒரு வினையின் வேகவீதத்தைப் பாதித்தால், வினையில் தனி உறுப்புகள் பங்கு பெற்றுள்ளன என முடிவு கொள்ளலாம். சான்றாக, DPPH (டைஃபீனைல் பிக்ரைல் ஹைட்ரசில்) ஸ்டைரின் (styrene) போன்ற ஒருபடி (monomeric) ஒலிஃபின்கள் பலபடியாதலை தடுக்கிறது. எனவே, இங்கு பலபடியாதலால் தனி உறுப்பு இடைநிலைப் பொருள்கள் பங்கு பெற்றுள்ளன என்றும், அவ்விடை நிலைப்பொருள்களை DPPH ஈர்த்து வினையை செயல்படுத்தாதபடி தடுத்து விடுகின்றன என்றும், முடிவு கொள்ளலாம். கரைசலில் அயோடின், க்யுனோன்கள், ஆக்ஸிஜன், சல்ஃபர் மற்றும் பல பொருள்கள் தனி உறுப்புகளை நீக்கும்

பொருள்களாகப் (**radical scavengers**) பயன்படுகின்றன. வாயு நிலையில் பியூட்டாடையீன் பயனுகிறது; தனி உறுப்புகள் பியூட்டாடையீன் சேர்மத்துடன் சேர்வதால் உண்டாகும் பொருள் இருபடி அடைகிறது; இவ் இருபடி சேர்மத்தை பிரித்தெடுத்து கண்டறியலாம்.

பொதுவாக, நிலையான உடனிசைவு அமைப்புகளை தரவல்ல மூலக்கூறுகள் (க்யுனோன்கள், ஹைட்ரோ சைக்ளிக் சேர்மங்கள்) அல்லது மிகக்குறைந்த ஆற்றலைக் கொண்ட (**low energy content**) அணுக்களே (அயோடின்) தடுப்புப் பொருள்களாகச் செயல்படுகின்றன.

வினைவேகமும் கிளர்வுறு ஆற்றலும்
(Rate of the Reaction and Activation Energy)

தனி உறுப்புகள் பொதுவாக வேறு பொருள்களுடன் மிக வேகமாக வினைபடுகின்றன. தனி உறுப்புகள் மறையும் வினை வேக வீதம், தனி உறுப்புகளின் வீரியத்தன்மை அடர்வு, மற்றும் வினையில் பங்குபெறும் மற்ற பொருள்களின் வீரியத்தன்மை, அடர்வு ஆகியவற்றைப் பொருத்து காணப்படுகின்றன. வினை புரிவதற்கு ஒரு மூலக்கூறு பெற்றிருக்கவேண்டிய ஆற்றலை **கிளர்வுறு ஆற்றல்** என்கிறோம். கீழே படத்தில், முன்வினை நிகழத் தேவைப்படும் கிளர்வுறு ஆற்றலும் E, பின்வினை நிகழ தேவைப் படும் கிளர்வுறு ஆற்றலும் E காட்டபபட்டுள்ளது.



கிளர்வுறு ஆற்றலும் வினைவெப்பமும்
படம் 4

இவ்விரு கிளர்வுறு ஆற்றல்களுக்கும் இடையே உள்ள வித்தியாசமே வினை வெப்பமாகும் (**heat of reaction**) எனவே வினை வெப்பம் $\Delta H = E - E^1$.

வேதி வினைகளின் வேக வீதத்தைப்பற்றிய தெளிவான கருத்தைப்பெற, வினையில் பங்கு கொள்ளும் வினைபொருள்கள், விளைபொருள்கள் ஆகியவற்றின் கிளர்வுறு ஆற்றல்களை அறிந்திருப்பது மிகவும் அவசியமாகும். ஏனெனில் கிளர்வுறு ஆற்றல் ஒரு வினையின் வேகவீதத்தை நிர்ணயிப்பதாக உள்ளது. வினைவேக மாறிலி எங்ஙனம் வெப்பநிலையுடன் மாறுபடுகிறது என்பதை அறிந்து கொள்வதன் மூலம் கிளர்வுறு ஆற்றலை பெறலாம். வினை வேகமாறிலி வெப்ப நிலையுடன் பெற்றுள்ள மாறுபாட்டை எடுத்துக்காட்டும் சமன்பாடு அரிஹீனியஸ் சமன்பாடாகும்.

$K = Ae—Ea/RT$

இங்கு k = வினைவேக மாறிலி,

T = தனி அளவையில் வெப்பநிலை,

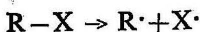
R = மோலார் வாயு மாறிலி (கலோரிகள்)

Ea = கிளர்வுறு ஆற்றல்,

A = மோதல் எண் மாறிலி.

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் மூலக்கூறுகளின் கிளர்வுறு ஆற்றல் குறைவாக இருப்பின், கிளர்வு பெறும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை அதிகமாக இருக்கும். கிளர்வுறு மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை அதிகமாக இருப்பின் வினை வேகமாக நிகழும். எனவே Eaன் மதிப்பு குறைவாகவும் Aன் மதிப்பு அதிகமாகவும் இருத்தல் வினைவேகமாக நடைபெறுவதைக் குறிப்பதாகும். எடுத்துக்காட்டாக, சாதாரண வெப்ப நிலைகளில் 10 கி. கலோரிகள்/மோல் ஆற்றலுக்கு குறைவான கிளர்வுறு ஆற்றல்களைக் கொண்டுள்ள வினைகள் எல்லாம் அளக்கமுடியாத அளவிற்கு மிகவும் வேகமாக நிகழ்கின்றன; 30 கி. கலோரிகள்/மோல்க்கு அதிகமான கிளர்வுறு ஆற்றல்களைக் கொண்டுள்ள வினைகள் அளந்து அறிய முடியாத அளவிற்கு மிகவும் மெதுவாக நடைபெறுகின்றன. வாயுக்களின் இயக்கப் பண்பு கொள்கையின் அடிப்படையில் Ea, A ஆகியவற்றைக் கணக்கிட்டு அறியும் முறைகளைப்பற்றி, விரிவாகத் தெரிந்துகொள்ள ஒரு பௌதிக வேதியல் புத்தகத்தைப் பார்க்கவேண்டும்.

பிணைப்பு பிளவு ஆற்றல்
(Bond Dissociation Energy)



$R-X \rightarrow R\cdot + X\cdot$

மேற்கண்ட வினைக்கு பிணைப்பு பிளவு ஆற்றல் D (R—X) வினைவெப்பத்திற்குச் (heat of reaction) சமமாகும்.

$D(R-X) = \Delta H$

பின் வினையின் [உண்டான உறுப்புகள் R·, X· மீண்டும் சேரும் வினையின்] கிளர்வுறு ஆற்றல் (activation energy) பூஜ்ய மாகவும், உறுப்புகள் அவற்றின் கீழ்மட்ட நிலைகளில் (ground states) உண்டானவைகளாகவும் இருப்பின்,

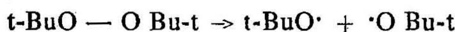
$\Delta H = Ea - Ea'$ என்பது $\Delta H = Ea$ என்றாகும்.

இங்கு Ea = முன்வினையின் கிளர்வுறு ஆற்றல்

Ea' = தனி உறுப்புகள் கூடும் பின்வினையின் கிளர்வுறு ஆற்றல்.

ஃ $D(R-X) = \Delta H = Ea.$

எனவே R–X பிளவு அடைய தேவைப்படும் அர்ஹீனியஸின் கிளர்வுறு ஆற்றலிருந்து, R–Xன் பிணைப்பு பிளவு ஆற்றலை பெறலாம் என அறிகிறோம். சான்றாக, t-BuO—O Bu-t சிதைதலை எடுத்துக் கொள்வோம்.



t-BuO — O Bu-t → t-BuO· + ·O Bu-t

பெராக்ஸைடு சிதையத் தேவைப்படும் அர்ஹீனியஸின் கிளர்வுறு ஆற்றல் 37 கி. கலோரிகள்/மோல் ஆகும். எனவே O–O பிணைப்பு முறியத் தேவைப்படும் பிணைப்பு பிளவு ஆற்றலும் D (t-BuO — O Bu-t) 37கி. கலோரிகள்/மோல் என்று அறிகிறோம். பிணைப்பு பிளவு ஆற்றல்களைக் கொண்டு வினை வெப்பம் எவ்வளவு என்றும் அறிந்து கொள்ளலாம்.

உருவாக்கல் வெப்பம்
(Heat of Formation)

பிணைப்பு பிளவு ஆற்றல் பற்றிய புள்ளி விபரம் கொண்டு, ஒரு வினையின் உருவாக்கல் வெப்பம் எவ்வளவு எனக்கணக்கிட்டு அறிந்துகொள்ளலாம். 25°C வெப்பநிலையில் ஒரு வாயு மண்டல அழுத்தத்தில் தனிமங்களிலிருந்து ஒரு பொருள் உருவாகும்போது உடன்விளையும் வெப்பத்தை **உருவாக்கல் வெப்பம்** ΔHf° என்கிறோம். H_2 வாயு சிதைந்து உண்டாகும் **அணுக்களின் உருவாக்கல் வெப்பத்தை**, எங்ஙனம் கணக்கிடுவது எனக்காண்போம்.

$H_2 \rightarrow 2H^{\cdot}$ $\Delta H = 103{\cdot}4$ கி. கலோரி/மோல் வினை வெப்பம் (ΔH) = எல்லா விளைபொருள்களின் உருவாக்கல் வெப்பங்

களின் கூட்டுத்தொகை—எல்லா வினைபொருள்களின் உருவாக்கல் வெப்பங்களின் கூட்டுத் தொகை,

அதாவது,

$\Delta H = \Sigma\ \Delta Hf^\circ$ (விளைபொருள்கள்) $- \Sigma \Delta Hf^\circ$ (வினை பொருள்கள்)

ஆகவே, ஹைட்ரஜனுக்கு,

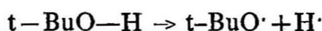
$$\Delta H = 2\ \Delta Hf^\circ(H^\cdot) - \Delta Hf^\circ (H_2) = 103{\cdot}4.$$

$$\Delta Hf^\circ(H^\cdot) = \frac{103{\cdot}4 + 0}{2} = 52 \text{ கி. கலோரி/மோல்}$$

வரைவிலக்கணப்படி, தனிம ஹைட்ரஜனின் உருவாக்கல் வெப்பம் $\Delta Hf^\circ (H_2)$ பூஜ்ஜியம் என்பதை நோக்குக.

இனி, **t-டியூட்டாக்சி உறுப்பின் உருவாக்கல் வெப்பத்தை** கணக்கிடும் முறையைக் காண்போம். t-பியூட்டைல் ஆல்கஹாலின் உருவாக்கல் வெப்பம் = −77 கி. கலோரி/மோல் (இதை எரிதல் வெப்பத்திலிருந்து கணக்கிட்டுக் கொள்ளலாம்.)

O—H பிணைப்பு முறிய தேவைப்படும் ஆற்றல் D (O−H)= 104 கி. கலோரி/மோல். இப்பிணைப்பு முறிவு ஆற்றலே வினை வெப்பமும் (ΔH) ஆகும். எனவே,



$$t-BuO—H \rightarrow t\text{-}BuO^\cdot + H^\cdot$$

வினைக்கு,

$$\Delta H = \Delta Hf^\circ(t-BuO^\cdot) + \Delta Hf^\circ(H^\cdot) - (\Delta Hf^\circ\ (t\text{-}BuO\ H)$$
$$= 104 \text{ கி. கலோரி/மோல்}$$

எனவே, $t-BuO^\cdot$ உறுப்பின் உருவாக்கல் வெப்பம்,

$$\Delta Hf^\circ\ (t-BuO^\cdot) = 104 - 52 + (-77) = -25 \text{ கி. கலோரி/மோல்}$$

$t—BuO^\cdot$ உறுப்பின் உருவாக்கல் வெப்பத்தைக் கொண்டு,



$$t-BuO — O\ Bu\text{-}t \rightarrow 2t\text{-}Bu^\cdot O$$

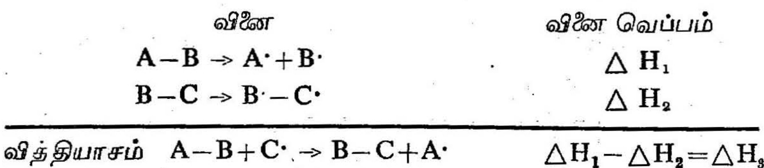
என்ற **வினையின் கிளர்வுறு ஆற்றலைக்** கணக்கிட்டு கூறிவிட முடியும். வினையில் பங்கு கொண்டுள்ள எல்லா பொருள்களின் உருவாக்கல் வெப்பங்களும் தெரியுமானால் வினைவெப்பத்தைக் கணக்கிடலாம். t-பியூட்டைல் பெராக்ஸைடின் உருவாக்கல் வெப்பம் = — 85 கி. கலோரி/மோல். எனவே,

$$\Delta H = Ea = 2\ \Delta Hf^\circ\ (t\text{-}BuO^\cdot) - \Delta Hf^\circ\ (TBP)$$

$= 2\ (—25) — (— 85) = 35$ கி. கலோரி/மோல் மேற்கண்ட **வினையின் ΔH,** பெராக்ஸைடு சிதைய தேவைப்படும் கிளர்வுறு

ஆற்றலுக்கு (அதாவது O–O பிணைப்பு முறிவு ஆற்றலுக்குச்) சமமாகும். எனவே பெராக்ஸைடு சிதைய தேவைப்படும் கிளர்வுறு ஆற்றல் = 35 கி. கலோரி/மோல்.

இனி, பிணைப்பு முறிவு ஆற்றல்களைக் கொண்டு வினை வெப்பத்தை எங்ஙனம் கணக்கிடுவது எனக்காண்போம். எடுத்துக்காட்டாக பின்வரும் வினைகளை நோக்குவோம்.



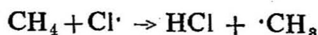
வினை	வினை வெப்பம்
$A-B \rightarrow A^{\cdot}+B^{\cdot}$	ΔH_1
$B-C \rightarrow B^{\cdot}-C^{\cdot}$	ΔH_2
வித்தியாசம் $A-B+C^{\cdot} \rightarrow B-C+A^{\cdot}$	$\Delta H_1-\Delta H_2=\Delta H_3$

உறுப்புக்கள் கூடும் பின் வினைகளின் கிளர்வுறு ஆற்றல் = O என இருப்பின்,

$$\Delta H_1 = D\,(A - B)$$
$$\Delta H_2 = D\,(B - C).$$

ஆகவே,

$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = D\,(A-B) - D\,(B-C)$ ஆகவே முறியும் பிணைப்புகளின் பிணைப்பு பிளவு ஆற்றல்களுக்கும், உண்டாகும் பிணைப்புகளின் பிணைப்பு பிளவு ஆற்றல்களுக்கும் உள்ள வித்தியாசம் வினை வெப்பம் என அறிகிறோம். சான்றாக குளோரின் அணுக்கள் மீத்தேனுடன் வினைபடும் வினையின் வெப்பத்தை பின்வருமாறு கணக்கிடலாம்.



$$CH_4 + Cl^{\cdot} \rightarrow HCl + {}^{\cdot}CH_3$$
$$\Delta H = D\,(CH_3-H) - D\,(H-Cl)$$
$$= 101 - 102 = -1 \text{ கி. கலோரி/மோல்}$$

வினை 1 கி. கலோரி/மோல் அளவிற்கு வெப்பம் வெளிவிடு வினையாகும்; ஏனெனில் முறிந்த பிணைப்பை விட உண்டான பிணைப்பு சிறிது வலுவானதாகும்.

2. வீரிய தனி உறுப்புகள்

மெத்தில், எத்தில் போன்ற சாதாரண அலிஃபாட்டிக் உறுப்புகள் மிகவும் வீரியமாக உள்ளன. உறுப்புகள் உண்டாவது சிறிது சிரமமாக இருப்பினும் அவை உண்டானதும் மிகவும் வீரியமாகச் செயல்படுகின்றன. வினைகளின்போது இவைகள் உண்டாகின்றன என்பதைமட்டும் கண்டறிய முடிகிறதே ஒழிய, இவைகளைப் பெறுவதற்காக எடுத்துக்கொண்ட முயற்சிகள் எல்லாம் இதுவரை தோல்வியையே கண்டுள்ளன. குறுகிய வாழ்வுடைய இத்தனி உறுப்புகள் மிகவும் நிலையற்றனவாக உள்ளன. இத்தனி உறுப்புகளின் பாதிச் சிதைவு காலம் (half life period) 10^{-3} செகண்டு என்ற அளவில் காணப்படுகிறது. மெத்தில், எத்தில், n-புரோப்பைல் ஆகிய உறுப்புகளின் பாதிச் சிதைவுகாலம் முறையே 0·006, 0·006, 0·004 செகண்டுகளாகும். அதிக வெப்ப நிலைகளில் n-பியூட்டைல், ஐசோபியூட்டைல் போன்ற பெரிய தனி உறுப்புகள் மிகவும் நிலையற்றவைகளாக உள்ளன.

மூலக்கூறுகளைப் போதுமான அளவு அதிக வெப்ப நிலைக்குச் சூடுசெய்தால், பிணைப்புகள் முறிந்து தனி உறுப்புகள் தோன்றுகின்றன. வலுக்குறைவான பிணைப்புகளையுடைய சில மூலக்கூறுகள் குறைந்த வெப்ப நிலையிலேயே சிதைந்து உறுப்புகளைத் தோற்றுவிக்கின்றன. சகபிணைப்பு பிளவுற ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது. பிளவுறும் பிணைப்புகளின் வலுவுக்கு ஏற்ற வாறு தேவைப்படும் ஆற்றலின் அளவு மாறுகிறது. ஒரு மூலக்கூறில் எடுத்துக்கொண்ட ஒரு பிணைப்பு, சமப் பிளவு அடைவதற்குத் தேவைப்படும் ஆற்றலே, **பிணைப்பு பிளவு ஆற்றல் (bond dissociation energy)** என்கிறோம்.

சக பிணைப்பு சமமாக முறிவதற்குத் தேவைப்படும் இவ்வாற்றலே வெப்ப ஆற்றலாக அல்லது ஒளி ஆற்றலாக வழங்கலாம். மூலக்கூறுகள் வெப்ப ஆற்றலினால் சிதைவதை வெப்பச்சிதைவு

என்றும், ஒளி ஆற்றலால் சிதைவதை ஒளிச்சிதைவு என்றும் கூறுகிறோம். இச்சிதைவுகளின்போது சமப்பிளவு நிகழ்ந்தால்

பிணைப்பு பிளவு ஆற்றல்கள் (D)
(கிலோ கலோரிகள்/மோல்)

பிணைப்பு	D	பிணைப்பு	D
$CH_3 - H$	101	$CH_3S - H$	89
$C_2H_5 - H$	98	$CH_3 - SH$	74
$(CH_3)_2\,CH - H$	89?	$CH_3S - SCH_3$	73
$(CH_3)_3\,C - H$	85?	$CH_3 - Br$	68
$C_6H_5CH_2 - H$	78	$BrCH_2 - Br$	63
$CH_3 - CH_3$	83	$Br_2CH - Br$	56
$HO - H$	118	$Br_3C - Br$	49
$OC - O$	127	$F_3C\ \ Br$	64
$HO - OH$	54	$Br_3C - H$	93
$H_2N - H$	102	$CH_3 - CHO$	75
$H_2N - NH_2$	54	$CH_3CO - COCH_3$	60
$HS - H$	95	$CH_3 - NH_2$	79

தனி உறுப்புகள் உண்டாகின்றன. மூலக் கூறுகளை நியூட்ரான்கள், α துகள்கள், அல்லது X-கதிர்கள் கொண்டு தாக்கியும் தனி உறுப்புகளை உண்டாக்கலாம். **தனி உறுப்புகளை உண்டாக்கக் கையாளப்படும் சில பொதுவான முறைகள் பின்வருமாறு:**

1. வெப்பச்சிதைவு (Pyrolysis)
2. ஒளிச்சிதைவு (Photolysis)

3. மின் பகுப்பு (Electrolysis)

4. கரிம ஹாலைடுகள் சோடியம் ஆவியுடன் வினைதல்

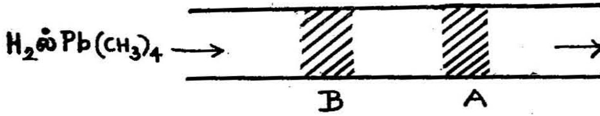
5. தனி உறுப்பு விளையும் ஏற்ற ஒடுக்க வினைகள் (Redox reactions)

இனி, மேற்கண்ட ஒவ்வொரு முறையிலும் தனி உறுப்புகள் உண்டாவதை, வினை வழிமுறையுடன் விரிவாக பின்வரும் அத்தியாயங்களில் காணலாம்.

3. வெப்பச் சிதைவு
(Pyrolysis)

1. உலோக ஆல்கைல்களின் வெப்பச் சிதைவு
(Pyrolysis of Metal Alkyls)

உறுப்புகள் உண்டாவதை தக்கச் சான்றுகளுடன் மெய்ப்பித்துக் காட்டும் பணியை முதன் முதலில் மேற்கொண்டவர் பானித் (Paneth) என்பவராவர். ஹைட்ரஜன் அல்லது ஹைட்ரஜனுடன் சிறிது லெட்டெட்ரா மெத்தில் $Pb(CH_3)_4$ ஆவியைக் கலந்து ஒரு கண்ணாடிக் குழாயின்



படம் 5

ஊடே குறைந்த அழுத்தத்தில் செலுத்தப்பட்டது. கண்ணாடிக் குழாயை A என்ற இடத்தில் நன்றாக சூடு செய்தபோது அந்த இடத்தில் லெட் உலோகப்படிவு தோன்றிற்று. எனவே வெப்பத்தினால் $Pb(CH_3)_4$ சிதைந்து, லெட் படிவை ஒரு விளைபொருளாக உண்டாகி இருக்கவேண்டும் என அறியப்படுகிறது. லெட் படிவைத் தவிர, வேறு ஒரு விளைபொருளும் சிதைவின்போது உண்டாக்கி இருக்கிறது என்பதை நிரூபித்துக்காட்ட, குழாயை B என்ற இடத்தில் சூடு செய்யப்பட்டது. இங்ஙனம் செய்தபோது ஒரு புதிய லெட் படிவு B என்ற இடத்தில் தோன்றிற்று; மேலும் A என்ற இடத்தில் முன்பே இருந்த லெட் படிவு மறைந்தது. எனவே B என்ற இடத்தில் நிகழ்ந்த சிதைவினால் மெத்தில் உறுப்புகள் வேறொரு விளைபொருளாக உண்டாகி இருக்கவேண்டும்

என்றும், அவை A என்ற இடத்தில் இருந்த லெட் படிவுடன் சேர்ந்ததால், அவ்விடத்தில் லெட் படிவு நீக்கப்படுகிறது என்றும் அறியப்படுகின்றது. லெட் படிவு நீக்கத்தினுல் உண்டான விளை பொருளை, திரவ காற்றினுள் செலுத்தி (liquid air trap) ஆய்ந்த போது விளை பொருள் $Pb(CH_3)_4$ என அறிந்தது, மேற்கண்ட கருத்தை நிலை நிறுத்திற்று. மேலும் Bi, Zn, Sb போன்ற உலோக படிவுகளின் நீக்கம், அவற்றின் மெத்தில் வழிப்பொருள் உணடாதலை நிரூபித்தது.

உலோகப்படிவுகள், ஹைட்ரஜன், நைட்ரஜன் (carrier gases) போன்ற வாயுக்களினுலோ அல்லது சிதைவின் போது உண்டாக லாம் என்று கருதப்படும் CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 போன்ற விளைபொருள்களினுலோ நீக்கம் அடைவதில்லை. எடுத்துக் கொண்ட சூழ்நிலையில் Aக்கும், Bக்கும் உள்ள இடவெளி தூரம் அதிகரிக்க, அதிகரிக்க A என்ற இடத்தில் லெட் படிவு மறையும் வேகவீதம் குறைந்துகொண்டே செல்கிறது. உண்டான மெத்தில் உறுப்புகள் மிகவேகமாக மறைந்து விடுகின்றன. ஹைட்ரஜனை $Pb(CH_3)_4$ ஆவியை எடுத்துச்செல்லும் வாயுவாக (carrier gas) பயன்படுத்தியபோது, பெரும்பாலான CH_3 உறுப்புகள் மீத்தேனுக தோன்றிற்று. நைட்ரஜன் அல்லது ஹீலியத்தை பயன்படுத்தியபோது முக்கிய விளைபொருள் ஈத்தேனுகும். வெப்பச்சிதைவுக்கு உட்படுத்தியபோது லெட்டெட்ரா எத்தில், எத்தில் உறுப்புகளையும், டின்டெட்ரா பென்சைல், பென்சைல் $C_6H_5-CH_2\cdot$ உறுப்புகளையும் உண்டாக்கின. ஆனுல் லெட் டெட்ராபுரோப்பைல், லெட் டெட்ரா ஐசோபியூட்டைல் ஆகிய வற்றின் சிதைவால் உண்டான வாயு விளைபொருள்கள், Zn, Sb படிவுகளை நீக்கி, Znடைமெத்தில், $(CH_3)_2Sb-Sb(CH_3)_2$ என்ற சேர்மங்களையே உண்டாக்கின. எனவே ஏதாவது புரோப்பைல் அல்லது ஐசோபியூட்டைல் உறுப்புகள் தோன்றி இருப்பினும் அவை சிதைந்து மெத்தில் உறுப்புகள் தோன்றி இருக்கவேண்டும் என அறிகிறோம்.

2. வேறுவகை கரிமச்சேர்மங்களின் வெப்பச்சிதைவு (Pyrolysis of other types of Organic Compounds)

பெரும்பாலும் எல்லாக் கரிமச் சேர்மங்களும் மிகை வெப்ப நிலையில் சிதைந்து தனி உறுப்புகளை உண்டாக்குகின்றன. ரைஸ் (Rice) என்பவரும் அவரைச்சார்ந்தவர்களும், ஹைட்ரோ கார்பன்கள், ஆல்கஹால்கள், ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள், ஈத்தர்கள், அமிலங்கள் போன்ற பல கரிமச்சேர்மங்கள்

800° — 1000°C வெப்பநிலையில் சிதைந்து தனி உறுப்புகளை உண்டாக்குகின்றன, என்பதைக் கண்டு அறிந்தனர். சேர்மங்களின் சிதைவினால் உண்டான வினை பொருள்கள், உலோகப் படிவுகளை நீக்குகின்றன என்பதை, பேனித் பயன்படுத்தியது போன்ற கருவியைக் கொண்டு நிரூபித்துக் காட்டினர். உலோகப் படிவுகளுடன் வினை நிகழ்ந்ததால் உண்டான உலோக ஆல்கைல் சேர்மங்களில், மெத்தில் அல்லது எத்தில் தொகுதிகளைத் தவிர வேறு ஆல்கைல் தொகுதிகள் எதையும் கண்டறிய முடியவில்லை. எனவே, சிதைவு வெப்பநிலையில், பெரிய (higher) உறுப்புகள் எல்லாம் சிறிய உறுப்புகளையும் ஒலிஃபின்களையும் தோற்றுவித்திருக்க வேண்டும். சில எடுத்துக்காட்டுகள் பின்வருமாறு :



$$CH_3CH_2CH_2\cdot \rightarrow CH_3\cdot + CH_2 = CH_2$$

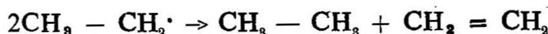
புரோப்பைல்



$$(CH_3)_2\,CHCH_2\cdot \rightarrow CH_3\cdot + CH_3CH = CH_2$$

ஐசோபியூட்டைல்

ஹைட்ரோகார்பன்கள், ஈத்தர்கள், கீட்டோன்கள் ஆகியவை வெப்பச்சிதைவினால் மெத்தில், எத்தில் உறுப்புகளை உண்டாக்குகின்றன; இவற்றில் பின்னவை சமவிகிதச் சிதைவடைந்து (disproportionation) ஈத்தேனையும், எத்திலீனையும் தருகின்றன.



$$2CH_3 - CH_2\cdot \rightarrow CH_3 - CH_3 + CH_2 = CH_2$$

பின்வரும் அத்தியாயத்தில் பெராக்ஸைடுகள் அசோ சேர்மங்கள் (azo compounds) ஆகியவை சிதைதலை வினைவழி முறையுடன் விளக்கியுள்ளோம்.

4. ஒளிச் சிதைவு
(Photolysis)

முன்னுரை

வெப்பத்தால் சகபிணைப்புகள் முறிந்து உறுப்புகள் உண்டாகின்றன எனக் கண்டோம். சக பிணைப்பு முறிவதற்குத் தேவையான ஆற்றல் பொருள்கள் ஒளியை உறிஞ்சும் போதும் கிடைக்கின்றன. ஒரு பொருளினுல் ஒளி விலகவோ, சிதறவோ அல்லது உறிஞ்சவோ படலாம். பொருளினுல் உட்கொள்ளப் பட்ட ஒளிதான், வேதிவினையை உண்டாக்க முடியும் என்பது ஒளி வேதியியலின் அடிப்படைக் கருத்தாகும். γ அலைவு எண்ணைக் கொண்ட, ஒரு குவாண்ட்டம் (quantum) ஒளி பெற்றிருக்கக்கூடிய ஆற்றலை பின்வரும் சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$E = h\gamma$$

இங்கு E = ஆற்றல், h = பிளாங்க்கின் மாறிலி

(Planch's constant = 6.624×10^{-27}).

ஒவ்வொரு மூலக்கூறும் ஒரு குவாண்ட்டம் ஒளியை உறிஞ்சும். எனவே, பொருளின் ஒரு மோல் உட்கொள்ளும் மொத்த ஆற்றல் $E = Nh\gamma$ ஆகும். (ஒரு மோலில் N மூலக்கூறுகள் உள்ளன) இங்கு N என்பது அவகாட்ரோ எண்ணுகும் (6.023×10^{23} மூலக்கூறுகள்). பொருளின் ஒரு மோல் உட்கொள்ளும் இந்த ஆற்றலை அதாவது N குவாண்ட்டா ஒளியின் ஆற்றலை $Nh\gamma$, ஒரு ஐன்ஸ்டீன் (Einstein) என்பர். இதன் மதிப்பு, உறிஞ்சப்படும் ஒளியின் அலைவு எண்ணைப் பொறுத்து மாறுபடுகிறது. எனவே, ஒளியின் அலைவு எண்ணிற்கும் (அல்லது அலைவு நீளம்) ஒரு ஐன்ஸ்டீன் ஒளியுடன் இணைந்துள்ள ஆற்றலுக்கும் உள்ள தொடர்பை பின்வருமாறு காட்டலாம்.

$$E = Nh\nu N = \frac{N h C}{\lambda} = \frac{2.859 \times 10^{5}}{\lambda}$$ கி. கலோரி/ஐன்ஸ்டீன்

இங்கு λ = ஒளியின் அலைவு நீளம் (ஆங்ஸ்ட்ராம் அலகில்)

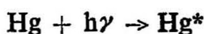
C = ஒளியின் வேகம் (3×10^{10} செ.மீ./செ.)

ஒளியின் அலைவு நீளம் 7500Å என்று இருப்பின் E ன் மதிப்பு 38 கி. கலோரி/ஐன்ஸ்டீன் ஆகும்; 3130Å என்றிருப்பின் E ன் மதிப்பு 91 கி. கலோரி/ஐன்ஸ்டீன் இவாற்றல் C – C பிணைப்பை முறிப்பதற்கு போதுமானதாகும்.

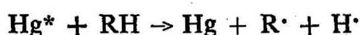
இவ்வத்தியாயத்தில் மூலக்கூறுகள் ஒளியை உட்கொண்டு சமப்பிளவுக்கு உட்படுகின்ற வினைகளைப்பற்றி அறிந்துகொள்ள நாம் முக்கிய கவனம் செலுத்துவோம். சிற்சில சமயங்களில் சமமற்ற பிளவும் நிகழ்வதுண்டு. எனவே ஒளிச்சிதைவு வினைகளில் மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகளும் உண்டாகலாம். ஒளியினால் மூலக்கூறுகள் கிளர்வு நிலையை (activated) அடைந்ததும். அதைத்தொடர்ந்து கிளர்வு அழி நிலையை, மூலக்கூறு இருமுறைகளில் அடையலாம் அவை : (i) பௌதிக கிளர்வு அழிமுறை ; (ii) வேதி கிளர்வு அழிமுறை.

பௌதிக கிளர்வு அழி முறை
(Physical Deexcitation Process)

மிக எளிய கிளர்வு அழிமுறை தணிக்கும் (quenching) முறையாகும். இம்முறையில் கிளர்வுறுவதற்கு காரணமான ஆற்றல், வினையில் பங்குபெறும் பிற மூலக்கூறுகளுக்குக்கடத்தப்படுகிறது. இங்ஙனம் தணித்தல், வாயு, திரவ ஆகிய இரு நிலைகளிலும் நிகழ்கின்றது. வெவ்வேறு கரைப்பான்கள், வெவ்வேறு திறனுடன் தணிக்கும் பொருள்களாகச் செயல்படுகின்றன. சான்றாக வாயுநிலையில் Hg அணுக்கள் ஒளியை உறிஞ்சி கிளர்வுற்ற நிலையை Hg* அடைகிறது. பல்வேறு வாயுப் பொருள்கள் இவ்வாற்றலை தணிக்கலாம். முக்கியமாக ஹைட்ரோகார்பன்கள் சிறந்த தணிக்கும் பொருள்களாகச் செயல்படுகின்றன; ஏனெனில் அவை பிரிகையடையும் போது இவ்வாற்றலை இழக்கக் கூடியவைகளாக உள்ளன.



$$Hg + h\nu \rightarrow Hg^{*}$$

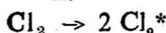


$$Hg^{*} + RH \rightarrow Hg + R^{\cdot} + H^{\cdot}$$

Hg அணுவிலிருந்து ஆற்றல் ஹைட்ரோகார்பனுக்கு மாற்றம் அடைந்து, பின் அவ்வாற்றல் ஹைட்ரோகார்பன் மூலக்கூறு சமப்பிளவு அடையும்போது வெளிவிடப்படுகிறது. இங்ஙனம் ஆற்றல் மாற்றமடைவது, தாமாக ஒளியை உட்கொள்ளாத மூலக் கூறுகளுக்கு ஆற்றலை வழங்க, ஒரு வழி முறையைக் காட்டுகிறது.

வேதி கிளர்வு அழி முறை
(Chemical Deexcitation Process)

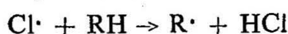
இனி ஒளி உறிஞ்சப்படுவதை அடுத்து நிகழக்கூடிய, வேதி வினைகளைப்பற்றி அறிய நம் கவனத்தை திருப்புவோம். மிக எளிய வேதி கிளர்வு அழிமுறை, ஹைட்ரோகார்பனின் ஒளிவேதி குளோரினேற்றமாகும், (photochemical halogenation) சான்றாக ஹைட்ரோகார்பன் RH குளோரினேற்றம் அடைதலை எடுத்துக் கொள்வோம். குளோரினை 4875Å அலை நீளத்தைவிட குறைந்த அலை நீளமுடைய ஒளியைக்கொண்டு தாக்கினால் ஒளிச்சிதைவு நிகழ்கிறது. குளோரின் மூலக்கூறு கிளர்வுற்ற நிலையை அடைந்து பின் சிதைந்து உறுப்புகளாகின்றன. இப்போது ஹைட்ரோ கார்பன், RH இருப்பின் அது சங்கிலித்தொடர் வரிசை முறையில் குளோரினேற்றம் அடைகிறது.



$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,Cl_2^*$$



$$Cl_2^* \rightarrow 2\,Cl\cdot$$



$$Cl\cdot + RH \rightarrow R\cdot + HCl$$



$$R\cdot + Cl_2 \rightarrow RCl + Cl\cdot$$

இங்கு Cl_2^* என்பது ஒரு குவாண்ட்டம் ஒளியை உட்கவர்ந்த குளோரின் மூலக்கூறாகும். ஒளி ஆற்றலைப் பயனுக்கும் ஒளி வேதி வினைகளின் திறனை **குவாண்ட்டம் பலன்** quantum yield =

$$\frac{\text{No. of moles reacting in a given time}}{\text{No. of Einsteins of light absorbed in the same time}}$$

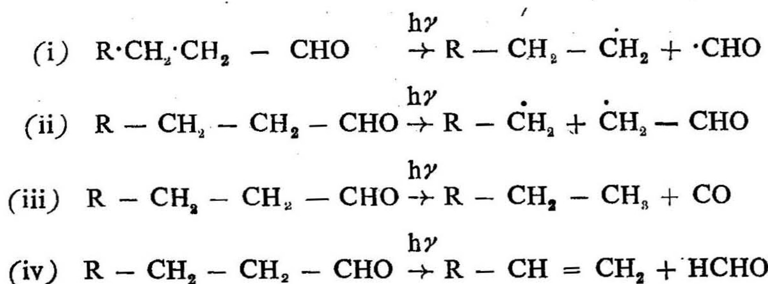
மூலமாக வெளிப்படுத்தப்படுகிறது. குவாண்ட்டம் பலன் என்பது ஒரு ஐன்ஸ்டீன் ஒளியை, பொருள் உட்கொள்வதால் உண்டாகும் வினைபொருளின் மோல்களின் எண்ணிக்கையைக் குறிக்கும். இது ஒரு குவாண்ட்டம் ஒளி உறிஞ்சப்படுவதால் உண்டாகும் வினை பொருளினுடைய மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையைக் குறிக்கும் என்றும் கூறலாம். ஒரு வினையின் குவாண்ட்டம் பலன் 0 விலிருந்து 10^6 வரை இருக்கலாம். உறிஞ்சப்பட்ட ஆற்றல்

பௌதிக கிளர்வு அழி முறைகளில் இழக்கப்படக் கூடுமாதலால் ϕன் மதிப்பு பூஜ்யமாக இருக்கும். இம்முறையில் வேதிவினைகள் நடைபெறுவதில்லை என்பதை கவனத்தில் கொள்ளவேண்டும். இதற்கு மாறாக, சங்கிலித் தொடர்வினை மூலம் ஒரு வினைபொருள் உண்டாகும்போது ϕன் மதிப்பு 10^6 அல்லது இன்னும் அதிகமாகக் கூட இருக்கலாம். சான்றாக ஹைட்ரஜனும், குளோரினும் கூடுகையில், ஒவ்வொரு குவாண்ட்டம் ஒளி உறிஞ்சப்படுவதற்கும் 10^6 HCl மூலக்கூறுகள் உண்டாகின்றன. எனவே எந்த ஒரு வினைக்கும் ϕன் மதிப்பு அதிகமாக இருப்பின் அவ்வினை சங்கிலித் தொடர் வினைவழி முறையில் நிகழ்கிறது என அறியலாம். ஹைட்ரோகார்பன்களின் குளோரினேற்ற வினையில், ஒளிச் சிதைவினால் உண்டாகும் ஒவ்வொரு குளோரின் உறுப்பும், அதிக எண்ணிக்கையில் வினைபொருளின் மூலக்கூறுகளை சங்கிலித் தொடர் முறையில் உண்டாகும்படிச் செய்வதால், ϕ_{RCl}ன் மதிப்பு 10^4 லிருந்து 10^6 அளவிற்கு உள்ளது.

கார்பனைல் சேர்மங்களின் ஒளிச் சிதைவு

ஒளி வேதியியலில் முந்திய ஆராய்ச்சிகளெல்லாம் பெரிதும் கார்பனைல் சேர்மங்களைப் பயன்படுத்தியே நிகழ்த்தப்பட்டன. இச் சேர்மங்களின் உட்கவர்பட்டை (absorption band) 3200Å அலை நீள அருகில் காணப்படுகிறது. இந்த அலை நீளத்தையுடைய ஒளியை மெர்க்குரி விளக்குக் கொண்டு சுலபமாக உண்டாக்கலாம். மேலும் பைரக்ஸ் Pyrex கண்ணாடிக்கருவிகள் 3200Å அலை நீளத்தைக் கொண்ட ஒளியைத் தன்னுள் எளிதில் ஊடுருவிச் செல்ல விடுவதால், கார்பனைல் சேர்மங்கள் பற்றிய ஒளி வேதியியலை சாதாரண கருவிகளைக் கொண்டே ஆராய்ந்து அறிய முடிகிறது.

ஆல்டிஹைடுகள் குறைந்தது நான்கு வித ஒளிச் சிதைவுக்கு உட்படுகின்றன.



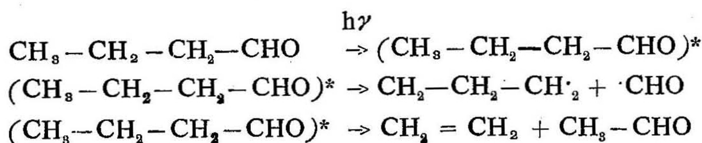
$$\text{(i)}\quad R\cdot CH_2\cdot CH_2 - CHO \xrightarrow{h\nu} R - CH_2 - \dot{C}H_2 + \cdot CHO$$

$$\text{(ii)}\quad R - CH_2 - CH_2 - CHO \xrightarrow{h\nu} R - \dot{C}H_2 + \dot{C}H_2 - CHO$$

$$\text{(iii)}\quad R - CH_2 - CH_2 - CHO \xrightarrow{h\nu} R - CH_2 - CH_3 + CO$$

$$\text{(iv)}\quad R - CH_2 - CH_2 - CHO \xrightarrow{h\nu} R - CH = CH_2 + HCHO$$

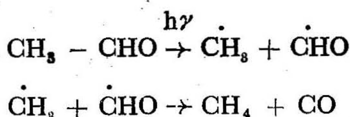
சில வினைகளில் தனி உறுப்புகள் உண்டாதலையும் சிலவற்றில் தனி உறுப்புகள் பங்கு பெறாமல் இருத்தலையும் கவனிக்க. நடைபெறும் வினைகள், ஆல்டிஹைடின் அமைப்பையும் பயன்படுத்தப்படும் ஒளியின் அலை நீளத்தையும் பொறுத்துக் காணப்படுகின்றன. சான்றாக, பியூடிரால்டிஹைடு (butyraldehyde) சேர்மத்தை வாயு நிலையில், ஒளியைக்கொண்டு கிளர்வுறச் செய்தல் இரண்டுவிதமான ஒளிச்சிதைவு வினைகளை உண்டாக்குகிறது.



$$CH_3-CH_2-CH_2-CHO \xrightarrow{h\nu} (CH_3-CH_2-CH_2-CHO)^*$$
$$(CH_3-CH_2-CH_2-CHO)^* \rightarrow CH_2-CH_2-CH_2^{\cdot} + {}^{\cdot}CHO$$
$$(CH_3-CH_2-CH_2-CHO)^* \rightarrow CH_2=CH_2 + CH_3-CHO$$

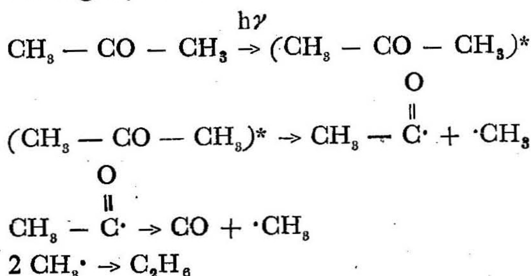
ஒரு வினையில் புரோப்பைல், ஃபார்மைல் உறுப்புகள் உண்டாகின்றன; மற்றொன்றில் எத்திலீன் அசிட்டால்டிஹைடு ஆகியவை உண்டாகின்றன.

அசிட்டால்டிஹைடு, ஒளிச்சிதைவினால் மெத்தில், ஃபார்மைல் உறுப்புகளை தோற்றுவிக்கிறது. இவை மேற்கொண்டு வினைபடுதலால் மீத்தேனும் கார்பன் மோனாக்ஸைடும் உண்டாகின்றன.



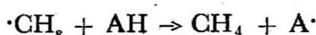
$$CH_3-CHO \xrightarrow{h\nu} \dot{C}H_3 + \dot{C}HO$$
$$\dot{C}H_3 + \dot{C}HO \rightarrow CH_4 + CO$$

கீட்டோன்களும் பலவித ஒளிவேதிச்சிதைவைக் காட்டுகின்றன. சான்றாக, அசிட்டோன் ஒளியினால் கிளர்வுற்று, அசிட்டைல், மெத்தில் உறுப்புக்களை உண்டாக்குகிறது. அடுத்தபடியாக அசிட்டைல் உறுப்புகள் B-முறிவுக்கு உட்பட்டு, வேறு ஒரு $CH_3^{\cdot}$ உறுப்பையும் CO-ஐயும் உண்டாக்குகின்றன. முடிவாகக்கிடைக்கும் விளைபொருள்கள் கீழே காட்டியபடி ஈத்தேனாகவும் CO ஆகவும் உள்ளன.

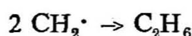


$$CH_3-CO-CH_3 \xrightarrow{h\nu} (CH_3-CO-CH_3)^*$$
$$(CH_3-CO-CH_3)^* \rightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}\cdot + {}^{\cdot}CH_3$$
$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}\cdot \rightarrow CO + {}^{\cdot}CH_3$$
$$2\,CH_3^{\cdot} \rightarrow C_2H_6$$

ஒளியின் அலை நீளம் 2537Å ஆக இருக்கும்போது CO-ன் குவாண்ட்டம் விளைச்சல் CO, 1.0 ஆக உள்ளது; 3130A இருக்கும் போது øCO=0.7 ஆக உள்ளது. இவ்வினையே மெத்தில் உறுப்புகளை உண்டாக்குவதற்காக அடிக்கடி பயன்படுத்தப்படு கிறது ஹைட்ரஜன் வழங்கிகள் AH, முன்னிலையில், மெத்தில் உறுப்புகள் ஹைட்ரஜனைக் கவர்ந்து மீத்தேனாகவோ அல்லது இரு படியாதலின் (dimerixe) ஈத்தேனாகவோ மாறுகின்றன.



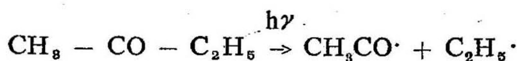
$$\cdot CH_3 + AH \rightarrow CH_4 + A\cdot$$



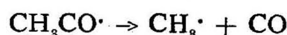
$$2\,CH_2\cdot \rightarrow C_2H_6$$

மூலக்கூறுகளின் H வழங்கும் திறனை, ஒப்பிட்டு அறிய, மேற்கண்ட வினைகளைப் பயன்படுத்தலாம். AH சிறந்த H வழங்கியாக இருக்கும் போது, அதிக அளவு CH_4 உண்டாகலாம். ஒளிச்சிதைவினால் டை எத்தில் கீட்டோனிலிருந்து எத்தில் உறுப்புகளும் அசிட்டோஃபீனோனிலிருந்து ஃபீனைல், மெத்தில் ஆகிய இரு உறுப்புகளும், உண்டாகின்றன என்பதை உலோகப் படிவு நீக்கச் சோதனை மூலம் அறியப்பட்டுள்ளது.

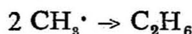
மெத்தில்எத்தில்கீட்டோன் போன்ற கலப்பு கீட்டோன்கள் ஒளிச்சிதைவினால் தனி உறுப்புகளை உண்டாக்குகின்றன. அவை வினைப்படுதலால், ஈத்தேன், புரோப்பேன், புயுட்டேன், CO ஆகியவை தோன்றுகின்றன.



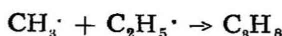
$$CH_3 - CO - C_2H_5 \xrightarrow{h\nu} CH_3CO\cdot + C_2H_5\cdot$$



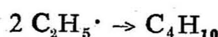
$$CH_3CO\cdot \rightarrow CH_3\cdot + CO$$



$$2\,CH_3\cdot \rightarrow C_2H_6$$

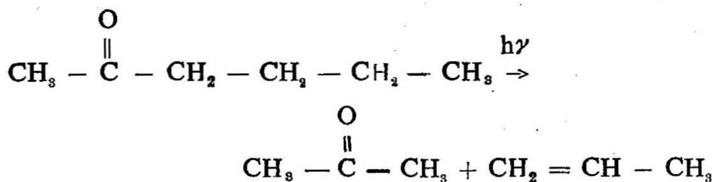


$$CH_3\cdot + C_2H_5\cdot \rightarrow C_3H_8$$

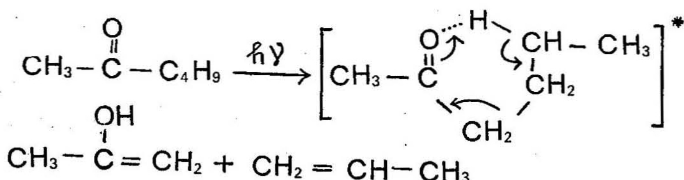


$$2\,C_2H_5\cdot \rightarrow C_4H_{10}$$

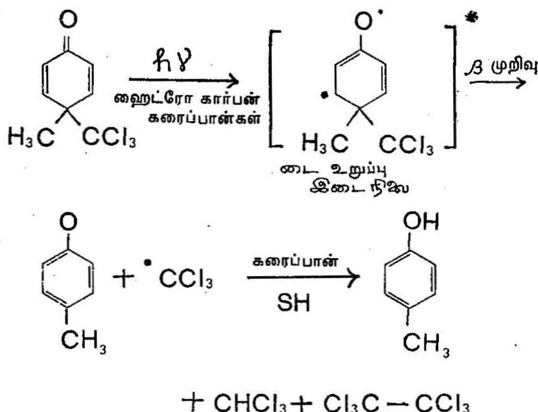
γ — H அணுக்களைப் பெற்றுள்ள கீட்டோன்களை நோக்குவோமானால், அவை ஒளிச்சிதைவடைவது வேறுவிதமாக இருக்கிறது. அவை தனி உறுப்புகள் பங்குபெறாத, மூலக்கூறு உட்சார்ந்த வினைவழி முறையில் (intra-molecular mechanism) சிதைகின்றன; சான்றாக மெத்தில் η-பியூட்டைல் கீட்டோன், அசிட்டோனையும் புரோப்பேலினையும் தருகிறது.



டேவிஸ் (Davis), நோயஸ் (Noyes) என்பவர்கள் மேற்கண்ட சிதைவுக்கு மிகவும் சரியான ஒரு வினைவழி முறையைக் காட்டியுள்ளனர். அதன்படி, சிதைவின்போது ஒரு வளைய இடைநிலை (cyclic transition state) γ—H அணுமாற்றம் நிகழ்ந்து. ஈனல் ஓலிஃபின் உண்டாகின்றது; அடுத்தபடி ஈனல் கீட்டோனாக மாறுகிறது.



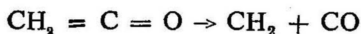
மிகவும் சிக்கலான ஒளிவேதிச்சிதைவுகளினாலும் தனி உறுப்புகள் உண்டாக்கப்படலாம். எடுத்துக்காட்டாக, கீழே காட்டப்பட்டுள்ள டைஈனோன் (dienone) கிளர்வுறுவதால் CCl_3· உறுப்பு உண்டாகிறது.



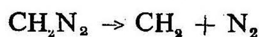
[SH—Solvent molecule with a labile hydrogen]
(நிலைமாறும் ஹைட்ரஜனைக் கொண்ட கரைப்பானின் மூலக்கூறு)

டையசோமீத்தேன், கீட்டீன் ஆகியவற்றின் ஒளிச்சிதைவு

டையசோமீத்தேன், கீட்டீன் ஆகிய சேர்மங்கள் ஒளியினால் சிதைவுறும்போது மெத்திலின் உறுப்புகளை உண்டாக்குகின்றன என்பதை, பியர்சன் (Pearson), நோரிஸ் (Norrish) என்பவர்கள் கண்டு அறிந்து நிரூபித்துக் காட்டியுள்ளார்கள்.



$$CH_2 = C = O \rightarrow CH_2 + CO$$

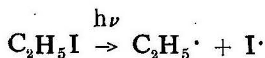


$$CH_2N_2 \rightarrow CH_2 + N_2$$

200°Cல் மெத்திலின் உறுப்புகள் இருபடியாதலினால் முழுவதும் எத்திலினாக மாறிவிடுகிறது. முதலில் மெத்திலின் உறுப்பு உண்டாகும்போது, இணைந்த (paired) எலக்ட்ரான்களுடன் காணப்படுகின்றன; ஆனால் அவற்றுள் சில உறுப்புகளாவது வேகமாக இரண்டு இணையா (unpaired) எலக்ட்ரான்களைக்கொண்ட நிலைக்கு மாறிவிடுகின்றன.

ஆல்கைல் அயோடைடுகள்
(Alkyl Iodides)

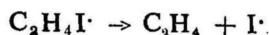
ஆல்கைல் அயோடைடுகள் ஒளியினால் சிதைவுற்று ஆல்கைல் உறுப்புகளையும் அயோடின் உறுப்புகளையும், உண்டாக்குகின்றன. வினை பின்வருமாறு நிகழ்கிறது.



$$C_2H_5I \xrightarrow{h\nu} C_2H_5\cdot + I\cdot$$



$$C_2H_5\cdot + C_2H_5I \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4I\cdot$$



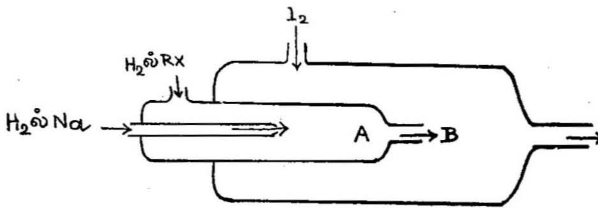
$$C_2H_4I\cdot \rightarrow C_2H_4 + I\cdot$$

வெஸ்ட் (West) என்பவர் CH_3I சேர்மத்தின் ஒளிச்சிதைவு விளைபொருள்கள், பாராஹைட்ரஜனை ஆர்த்தோ ஹைட்ரஜனாக மாற்றிற்று என்பதை நிரூபித்துக் காட்டினார். பாராஹைட்ரஜன் ஆர்த்தோ ஹைட்ரஜனாக மாறுவதைக் கொண்டு தனி உறுப்புகளை பெரிதும் கண்டறியலாம்.

5. கரிம ஹாலைடுகள் சோடியம் ஆவியுடன் வினைதல்

வான்ஹார்டல் (Von Hartel), பொலானி (Polanye) என்பவர்கள் சில கரிம ஹாலைடுகளும் சோடியமும், ஆவி நிலையில் வினைபுரியும்போது தனி உறுப்புகள் உண்டாகின்றன, என்பதைக் கண்டறிந்தனர். உயர் வெப்பநிலையும், குறைக்கப்பட்ட அழுத்தமும் கொண்ட சூழ்நிலையில், சோடியம் ஆவியை H_2 அல்லது N_2 உடன் கலந்து ஒரு குழாயின் நுனி வழியாக ஹைட்ரஜனும் ஒரு கரிம ஹாலைடும் உள்ள ஒரு வினைப் பாத்திரத்தின் ஊடே செலுத்தினார்கள். இங்கு ஹைட்ரஜன், எடுத்துச் செல்லும் வாயுவாக பயனாகிறது. வினையின்போது தனி உறுப்புகள் தோன்றிற்று. மெத்தில் ஹாலைடுகள் மீத்தேனை உண்டாக்கின.

மேற்கண்ட வினையில் தனி உறுப்பு உண்டாகிறது என்பதை தக்க சான்றுகளுடன் நிரூபித்துக் காட்டியபெருமை ஹார்ன் (Horn), பொலானி (Polanye), ஸ்டைல் (Style) என்பவர்களையே

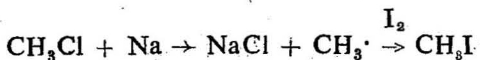


படம் 6

சாரும். இவர்கள் படத்தில் காட்டியது போன்ற ஒரு வினைக் கலத்தைப் பயன்படுத்தினார்கள்.

இதில் சோடியமும் Rxம் வினைபுரியும் அறையிலிருந்து வேகமாக வெளிவரும் வாயுக்கள், அயோடின் ஆவியைக்கொண்டே ஓர் இரண்டாவது பாத்திரத்தினுள் (B) பாய்வதைக்காண்க.

இந்த சூழ்நிலைகளில் CH_3Cl வினைப்பட்டதால் சிறிதளவு CH_3I உண்டாயிற்று. எனவே வினை கீழ்க்கண்டவாறு நிகழ்ந்திருக்க வேண்டும் என முடிவு கொண்டனர்.



$$CH_3Cl + Na \rightarrow NaCl + CH_3^{\cdot} \xrightarrow{I_2} CH_3I$$

(i) இங்கு பயன்படுத்தப்பட்ட சூழ்நிலைகளில் CH_3Cl அயோடினுடன் வினைபடுவதில்லை.

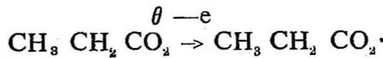
(ii) பாத்திரம் Aயில் உண்டாகும் NaCl அங்கேயே படிந்துவிடுகிறது; இங்கு எல்லா சோடியமும் பயன்பட்டுவிடுவதால், CH_3I ஒரு சோடியம் சேர்மத்தில் இருந்து உண்டாக முடியாது.

(iii) மேலும் எந்தவித சோடியம் உப்புகளும் பாத்திரம் B யில் படிந்திருக்கவில்லை.

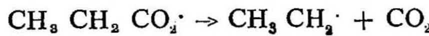
எனவே பாத்திரம் Aயிலிருந்து வெளிப்படுவது $CH_3^{\cdot}$ உறுப்புதான் என்பது தெளிவாகிறது. எத்தில், ஃபினைல் உறுப்புகள் உண்டாவதையும் மேற்கண்டது போன்ற சான்றுகள் கொண்டு நிரூபித்துள்ளனர்.

6. மின் பகுப்பு
(Electrolysis)

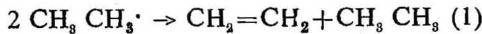
பல மின்பகுப்பு வினைகளின்போது தனி உறுப்புகளும் உண்டாகின்றன; தனி உறுப்புகள் உண்டாதல், பல மின்பகுப்பு வினைகளின் வினைவழி முறையை விளக்க பயன்படுத்தப் பட்டுள்ளது. கிளாசியஸ் (Clausis) மற்றும் அவரைச் சேர்ந்தவர்கள் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் உப்புகள் கோல்பு (Kolbe) முறையில் மின்பகுப்பு அடைவது, தனி உறுப்புகள் உண்டாதலின் வழியாக நிகழ்கிறது, என விளக்கம் தந்துள்ளனர். கோல்பு முறை மின் பகுப்பில், முதல்படியாக இருப்பது, கார்பாக்சிலேட் எதிர்மின்னேற்றமுடைய நேர்அயனி (anion) ஓர் எலக்ட்ரானை இழந்து தனி உறுப்பாதலாகும். சோடியம் புரோப்பயனேட், மின் பகுப்பின் போது η-பியூட்டேன், ஈத்தேன், எத்திலின், எத்தில் புரோப்பயனேட் ஆகிய வினைபொருள்களை உண்டாக்குகின்றன. இவ்வினைபொருள் உண்டாவதை கீழே தரப்பட்டுள்ள தனி உறுப்பு வினைவழிமுறை விளக்குவதாக அமைந்துள்ளது.



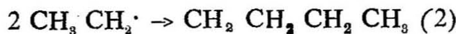
$$CH_3\ CH_2\ CO_2^{\theta} \xrightarrow{-e} CH_3\ CH_2\ CO_2\cdot$$



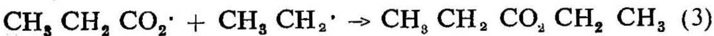
$$CH_3\ CH_2\ CO_2\cdot \rightarrow CH_3\ CH_2\cdot + CO_2$$



$$2\ CH_3\ CH_3\cdot \rightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_3\ CH_3 \quad (1)$$



$$2\ CH_3\ CH_2\cdot \rightarrow CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_3 \quad (2)$$



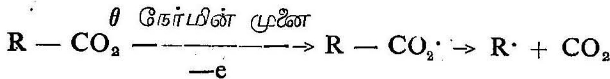
$$CH_3\ CH_2\ CO_2\cdot + CH_3\ CH_2\cdot \rightarrow CH_3\ CH_2\ CO_2\ CH_2\ CH_3 \quad (3)$$

வினை (2) η-பியூட்டேனைத் தருகிறது; வினை (1) ஈத்தேனையும், எத்திலினையும் சமவிகிதச்சிதைவு முறையில் உண்டாக்குகிறது. வினை (3) எத்தில் புரோப்பயனேட்டை தருகிறது.

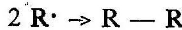
சில கரிமஉலோக (organometallic) சேர்மங்களின் கரைசல்கள் மின் பகுப்பு அடையும் போதும் தனி உறுப்புகள் தோன்று கின்றன. டைஎத்தில்ஸிங்க் சேர்மத்தில் எடுத்துக்கொண்ட, எத்தில்சோடியம் கரைசலின் மின்பகுப்பு, நேர்மின் முனையில் ஈத்தேனையும், எத்திலினையும் உண்டாக்குகிறது; சிறிது மீத்தேன், புரோப்பேன், பியூட்டேன் ஆகியவையும் உண்டாகின்றன. ஈத்தேனும் எத்திலினும் சமவிகிதச்சிதைவு முறையிலும், பியூட்டேன் எத்தில் உறுப்புகளின் இருபடியாதலாலும் உண்டாகி இருக்கவேண்டும். மீத்தேனும், புரோப்பேனும் உண்டாதலுக்கு எந்த விளக்கமும் தெளிவாக இல்லை. மேற்கண்ட மின்பகுப்பில் லெட் நேர் அயனியைப் பயன்படுத்தினால் லெட்டெட்ரா எத்தில் உண்டாகிறது. இது மின் பகுப்பின்போது எத்தில் உறுப்புகள் தோன்றுகின்றன என்பதற்கு மற்றுமொரு சான்றாகும்.

7. தனி உறுப்பு ஏற்ற ஒடுக்க வினைகள்
(Redox Reactions)

ஏற்ற ஒடுக்க வினைகளில் தனி உறுப்புகளை ஆக்ஸிஜனேற்ற முறையிலோ அல்லது ஒடுக்க முறையிலோ உண்டாக்கலாம். கோல்பு மின்பகுப்பில் (Kolbe electrolysis) கரிம அமிலங்களின் உப்புகள் மின்பகுப்பு அடைகின்றன; அப்போது கார்பாக்ஸிலேட் எதிர்மின்னேற்றமுடைய நேர் அயனிகள் (anions) நேர்மின் முனையில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைகின்றன. ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின் போது கார்பாக்ஸிலேட் நேர் அயனி (anion) ஓர் எலக்ட்ரானை இழந்து தனி உறுப்பாக மாறுகிறது. தனி உறுப்பு CO_2ஐ இழக்கிறது. அதனால் உண்டான தனி உறுப்புகள் இருபடியாகின்றன (dimerise).



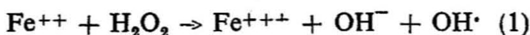
$$R - CO_2^{\theta} \xrightarrow[-e]{\text{நேர்மின் முனை}} R - CO_2^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + CO_2$$



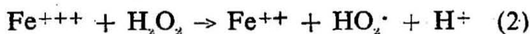
$$2R^{\cdot} \rightarrow R - R$$

இவ்வினையின் வினைவழி முறையை, மின் பகுப்பால் தனி உறுப்புகளை உண்டாக்கும் பகுதியில், விரிவாக விவரித்துள்ளோம். தனி உறுப்புகளை உண்டாக்கும் ஏற்ற ஒடுக்க வினைகளில் மிக முக்கியமானவை என்று கருதப்படுபவைகள் எல்லாம், ஓர் எலக்ட்ரான் மாற்றத்திற்கு உட்படும் ஓர் உலோக அயனியைக் கொண்டுள்ள வினைகளாகும். அவைகளுள் மிகவும் பழையதும் சிறப்பானதுமாக இருப்பது 1894ல் ஃபென்டான் என்பவரால் கண்டறியபட்ட $H_2O_2 - Fe^{++}$ அயனி வினையாகும். அதற்கு 1932ல் ஹேபர் (Haber), வெஸ் (Weiss) என்பவர்கள் வழங்கிய

வினைவழி முறையை எல்லோரும் ஏற்றுக் கொண்டனர். அதன் முக்கிய வினைகள் பின்வருமாறு :



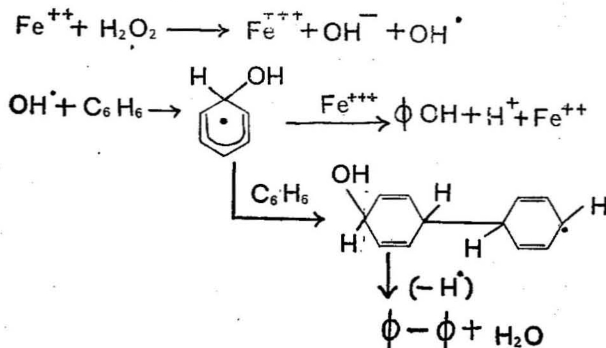
$$Fe^{++} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+++} + OH^- + OH^\cdot \quad (1)$$



$$Fe^{+++} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{++} + HO_2^\cdot + H^+ \quad (2)$$

இரு வினைகளிலும் தனி உறுப்புகள் உண்டாகி இருத்தலைக் காண்க.

கரிமப் பொருள்களை ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்ய ஃபென்டானின் கரணியை (Fenton's reagent) $H_2O_2 + Fe^{++}$] பயன்படுத்தலாம். ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைந்த பொருள்கள் சில சமயங்களில் இருபடி மூலக்கூறுகளாகவும் (dimers) மற்றும் சில சமயங்களில் ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதிகளினால் பதிலீடு அடைந்த சேர்மங்களாகவும் உள்ளன. சான்றாக பென்சீன் பைஃபீனைலும் (biphenyl), ஃபீனாலும் கலந்த கலவையாக மாற்றப்படுகிறது.



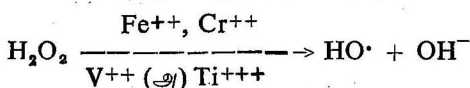
மேற்கண்ட வினை H_2O_2 அல்லாமல் ஹைட்ரோபெராக்ஸைடுகள், பெராக்ஸைடுகள், பெர்எஸ்டர்கள் ஆகியவற்றுடனும், வேறு உலோகங்களின் அயனிகளுடனும் நிகழ்கிறது. வினையைப் பொதுவாக பின்வருமாறு காட்டலாம்.



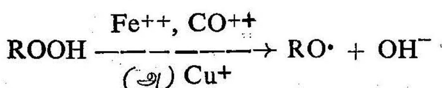
$$M^{I} + ROOR \rightarrow M^{II} + RO^\cdot + RO^\theta$$

இங்கு M^{I} என்பது ஓர் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையைப் பெற்றுள்ள இடைநிலைத் தனிமமாகும். M^{II} என்பது அடுத்து அதிகமாக இருக்கக்கூடிய ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையைக் குறிக்கும். இது

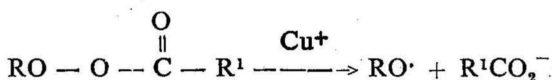
போன்ற வினைகளுக்கு மேலும் சில எடுத்துக்காட்டுகள் பின் வருமாறு :



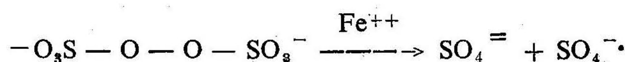
$$H_2O_2 \xrightarrow[V^{++}\ (அ)\ Ti^{+++}]{Fe^{++},\ Cr^{++}} HO^{\cdot} + OH^-$$



$$ROOH \xrightarrow[(அ)\ Cu^+]{Fe^{++},\ CO^{++}} RO^{\cdot} + OH^-$$

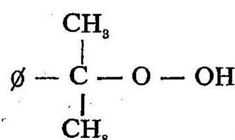


$$RO-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R^1 \xrightarrow{Cu^+} RO^{\cdot} + R^1CO_2^-$$



$$^-O_3S-O-O-SO_3^- \xrightarrow{Fe^{++}} SO_4^{=} + SO_4^{-\cdot}$$

இந்த ஏற்ற ஒடுக்கு வினைகளின் மிக முக்கிய பயன் (application) தொகுப்பு முறையில் வாணிபத்திற்குத் தேவையான ரப்பர் தயாரித்தலாகும். இம்முறையில், க்யுமின் ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடும் (cumene hydroperoxide) Fe^{++} அயனியும் சேர்ந்த ஏற்ற ஒடுக்க இணை (redox pair) கொண்டு, ஸ்டைரினும் (styrene) பியூட்டாடையீனும் (butadiene) கலந்த கலவையை குறைந்த வெப்பநிலையில் பலபடியாதலுக்கு உட்படுத்தப் படுகிறது.

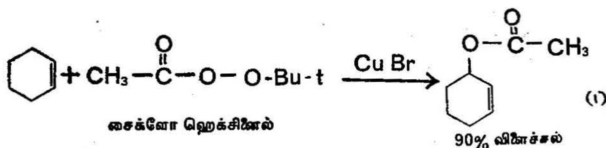


$$\phi-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-O-OH$$

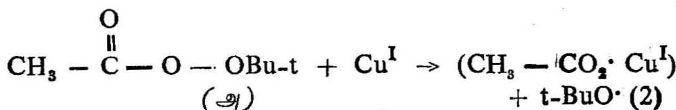
க்யுமின் ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடு

காப்பர் ஊக்குவிக்கும் வினைகள் (Copper catalyzed reactions) : தொகுப்பு முறையில் சேர்மங்களைத் தயாரிக்க பெரிதும் பயனுகை உள்ள வேறொரு ஏற்ற ஒடுக்க வினை, பெராக்ஸைடு பொருள்களும் வீரிய ஹைட்ரஜன் அணுக்களைக் கொண்டுள்ள சேர்மங்களும் பங்குபெறும் வினையாகும். உலோக அயனிகள் இல்லாமல் இருக்கும்போது, பொதுவாக பல வினை பொருள்கள் கலந்த ஒரு கலவையே பெறப்படுகிறது. ஆனால், உலோக அயனிகள், முக்கியமாக காப்பர் அயனிகள் வினையை நன்கு ஊக்குவித்து அதிக அளவில் விளைபொருள்கள் உண்டாகுமாறு செய்கின்றன.

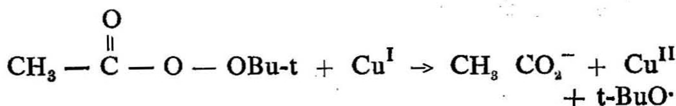
குப்ரஸ் புரோமைடினால் ஊக்குவிக்கப்பட்டு t-பியூட்டைல் பெர்அசிட்டேட்டும், சைக்கிளோஹெக்சீனும் வினைபுரிந்து சைக்கிளோ ஹெக்சினைல் அசிட்டேட் உண்டாவது, இதற்கு ஒரு சான்றாகும்.



சைக்ளோஹெக்சினைல் அசிட்டேட்டைத் தயாரிப்பதற்கு இதுவே சிறந்த தொகுப்பு முறையாகும். இவ்வினையின் வினை வழிமுறை ஹேபர்–வெய்ஸ் (Haber-Weiss) வகை சிதைவினால் t-புயூட்டாக்சி உறுப்பு உண்டாதல் மூலம் நடைபெறுகிறது, என நம்பப்படுகிறது.

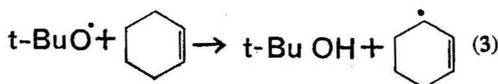


$$CH_3 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - O - OBu\text{-}t \underset{(அ)}{} + Cu^{I} \rightarrow (CH_3 - CO_2 \cdot Cu^{I}) + t\text{-}BuO\cdot \quad (2)$$



$$CH_3 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - O - OBu\text{-}t + Cu^{I} \rightarrow CH_3\ CO_2^{-} + Cu^{II} + t\text{-}BuO\cdot$$

பின் t-புயூட்டாக்ஸி உறுப்பு, சைக்ளோஹெக்சீனிலிருந்து ஓர் அல்லைலிக் (allylic) ஹைட்ரஜனைக் கவர்ந்து கொள்கிறது.

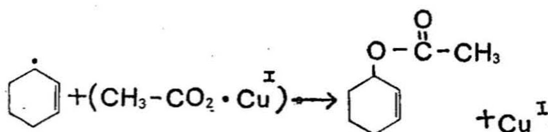


இனி விளைபொருள் உண்டாவதை இருமுறையில் காட்டலாம் :

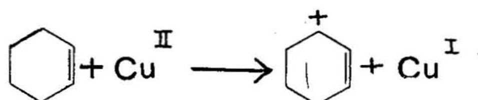
(i) தனி உறுப்பு முறை

(ii) அயனி முறை

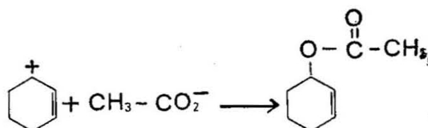
தனி உறுப்பு முறையில் உண்டான சைக்ளோஹெக்சினைல் உறுப்பு, ($CH_3 - \dot{C}O_2 - Cu^I$)வுடன் வினைபுரிவதாகக் கொள்ளலாம்.



அயனி முறையில் சைக்ளோஹெக்சினைல் உறுப்பு ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைவதால் முதலில் கார்போனியம் அயனி உண்டாகிறது.



எனவே, அயனி முறையில் விளைபொருள் உண்டாவதை பின் வருமாறு காட்டலாம்.



இதுபோன்ற வினைகளில் இடைநிலைப் பொருள்களாக உண்மையில் தோன்றுவது கார்போனியம் அயனிகள் என்பது கார்போனியம் அயனி அமைப்புமாற்றம் நிகழ்வதைக் கொண்டு அறியப்பட்டுள்ளது; எடுத்துக்காட்டாக **1, 2—H** மற்றும் ஆல்கைல் இடப்பெயர்ச்சிகள், காப்பர் ஊக்குவிக்கும் சில வினைகளில் உடன் நிகழ்ச்சியாக நடைபெறுகின்றன. இந்த அமைப்பு மாற்றங்கள் தனி உறுப்பு இடைநிலைப் பொருள்களில் நிகழ்வதில்லை. விளைபொருள் உண்டாகும் வினையில் கார்போனியம் அயனி பங்கு பெற்றிருப்பினும் ஹைட்ரஜனை பிரித்து எடுக்கும் படி (3), ஒரு தனி உறுப்பு முறையேயாகும். கீழே அட்டவணையில் காப்பர் ஊக்குவிக்கும் சில வினைகள் தரப்பட்டுள்ளன.
Cu அயனிகளால் ஊக்குவிக்கப்பட்டு வீரிய ஹைட்ரஜன் வழங்கிகள் பெர்எஸ்டர்களுடன் வினைபுரிதல் :

வீரிய ஹைட்ரஜன் சேர்மம்	பெராக்ஸைடு சேர்மம்	விளைபொருள்	% விளைச்சல்
$C_5H_{11}-CH_2-CH=CH_2$	$t\text{-}BuO-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$	$C_5H_{11}-CH=CH-CH_2(-O-CO-CH_3)$	12
		$C_5H_{11}-CH(-O-CO-CH_3)-CH=CH_2$	77
$\phi CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	$t\text{-}BuO-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\phi$	$\phi-CH(-O-CO-\phi)-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	35
$\phi CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\phi$	$t\text{-}BuO-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$	$\phi-CH(-O-CO-\phi)-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	18
$\phi O-CH_2-CH=CH_2$	$t\text{-}BuO-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\phi$	$\phi O-CH(-O-CO-\phi)-CH=CH_3$	50
$\phi-CHO$	$t\text{-}BuO-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\phi$	$\phi-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\phi$	70
	$t\text{-}BuO-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\phi$	$O-CO-\phi$	15
$C_3H_7-S-C_3H_7$	$t\text{-}BuO-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\phi$	$C_3H_7S-CH(-O-CO-\phi)-C_2H_5$	69

நியூட்ரான்களினுல் தாக்கல் : 1939ல் நியூட்ரான்களைப் பயன் படுத்தி தனி உறுப்புகளை உண்டாக்கும் முறையை லீ, சட்ஜன் என்பவர்கள் கண்டறிந்தனர். எத்திலின் டைபுரோமைடு, புரோமோபென்சீன், குளோரோ பென்சீன் போன்ற கரிம ஹாலைடை நியூட்ரான்கள் கொண்டு தாக்கினுல் கார்பன்-ஹாலஜன் பிணைப்பு முறிவு அடைகிறது; ஹாலஜன் தனிமம் கதிரியக்க அணுவாக (தனி உறுப்பாக) விடுவிக்கப்படுகிறது. ஆல்கைல் ஹாலைடுகளை α-கதிர்கள் அல்லது X-கதிர்கள் கொண்டு தாக்கியும் தனி உறுப்புகளை உண்டாக்கலாம்.

8. பெராக்ஸைடுகள் அசோ சேர்மங்கள் சிதைதல்

இவ்வத்தியாயத்தில், வெப்பத்தால் எளிதில் சிதைந்து தனி உறுப்புகளை உண்டாக்கும் சில சேர்மங்களின் வினைகளைப் பற்றி விவரிப்போம். வெப்பத்தால் எளிதில் சிதைவடைந்து தனி உறுப்புகளைத் தோற்றுவிக்கும் சேர்மங்கள், தனி உறுப்பு வினைகளைத் துவக்கி வைப்பதற்காகப் பயனுகின்றன. இவ்வகையில், பெராக்ஸைடுகள், அசோ சேர்மங்கள், ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு மற்றும் பல கரிம ஹைட்ரோ-பெராக்ஸைடுகள் அடங்கும்.

முன்னுரை

பெராக்ஸைடுகள்

மூலக்கூறுகளைப் போதுமான அளவு உயர் வெப்பநிலைக்குச் சூடுசெய்தால், பிணைப்புகள் முறிந்து தனி உறுப்புகள் தோன்றுகின்றன. சாதாரணமாக C—C பிணைப்பு ஆற்றல் 90 கி. கலோரி/மோல் ஆக உள்ளது; எனவே, 450° – 650°C வெப்ப நிலைகளில் இப்பிணைப்புகள் முறிவதற்கு தேவையான ஆற்றலை மூலக்கூறுகள் பெற்று விடுகின்றன. இருப்பினும் வலுக்குறைவான பிணைப்புகளையுடைய சில மூலக்கூறுகள் குறைந்த வெப்ப நிலையிலேயே சிதைந்து உறுப்புகளை உண்டாக்குகின்றன; ஆதலால் இவ்வகைப் பொருள்களை, 50° – 150°C வெப்ப நிலைகளில் தனி உறுப்பு வினைகளைத் துவக்கி வைப்பதற்காகப் பயன்படுத்தலாம். இவ்வகைச் சேர்மங்களுள் மிகவும் பயனுகும் துவக்கிகளாக (initiators) இருப்பது பெராக்ஸைடு O—O பிணைப்பைக் கொண்ட சேர்மங்களாகும். கீழே அட்டவணையில் மிகையாகப் பயன்படுத்தப்படும் சில பெராக்ஸைடுகளின் பெயர்களும், அமைப்புகளும், அவைச் சிதைவதற்குத் தேவையான அர்ஹீனியஸ் கிளர்வுறு ஆற்றல்களும் தரப்பட்டுள்ளன.

பெயர்	அமைப்பு	அர்ஹீனியஸ் கிளர்வுறு ஆற்றல் கி. கலோரி/மோல்	வெப்ப நிலை °C
t-பியூட்டைல் பெராக்ஸைடு	t-BuO — OBu-t	37	150
t-பியூட்டைல் பென்சவேட்	t-BuO—O—C(=O)—ø	34	125
பென்சாயல் பெராக்ஸைடு	ø—C(=O)—O—O—C(=O)—ø	30	95
அசிட்டைல் பெராக்ஸைடு	CH_3—C(=O)—O—O—C(=O)—CH_3	30	85

பெராக்ஸைடுகள் சிதைதலைக் குறைந்தது, மூன்று வினைவழி முறைகளைக் கொண்டு விளக்கலாம்.

(i) ஒரு மூலக்கூறு பிளவு முறை (Unimolecular scission): இம் முறையில் ஒரு மூலக்கூறு அதன் பெராக்ஸைடிக் பிணைப்பில் முறிவு அடைகிறது.

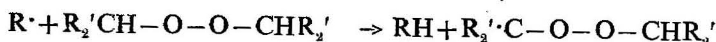


$$RO — OR \rightarrow 2\,RO^{\cdot}$$

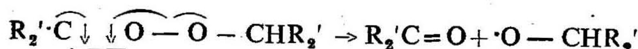
இச்சிதைவினால் உண்டான உறுப்புகள் மேலும் சிதைவடையலாம். சான்றாக, β-பிளவு முறையில் சிதைவு நிகழலாம். மேலும் உண்டான உறுப்புகள் உடனுள்ள மற்ற மூலக்கூறுகளை தாக்கி உறுப்பு வினைகளைத் துவக்கி வைக்கவும் செய்யலாம்.

(ii) இரு மூலக்கூறு முறை அல்லது தூண்டப்பட்ட சிதைவு: இம்முறையில் பெராக்ஸைடுகளை சிதைவு அடையச்செய்ய உறுப்புகள் கொண்டு தாக்கப்படுகிறது. தாக்கப் பயனாகும் உறுப்புகள் பெராக்ஸைடிலிருந்தே உண்டானவையாகவோ அல்லது அடுத்து நிகழும் வினையில் உண்டாகும் உறுப்புகளாகவோ இருக்கலாம். தூண்டப்பட்ட சிதை வினைவழி முறை, எடுத்துக்கொண்ட

பெராக்ஸைடின் அமைப்பைப் பொறுத்துக் காணப்படுகிறது. சாதாரண ஆல்கைல் பெராக்ஸைடுகள், α-கார்பன் அணுவி லிருந்து ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுத்தல் வழி முறையில் சிதைவ தாகக் கருதப்படுகிறது. இவ்வழி முறையில் சிதைதல் நிகழும் போது ஓர் இடைநிலை உறுப்பு தோன்றுகிறது; தோன்றும் உறுப்பு β-முறிவு அடைகிறது.

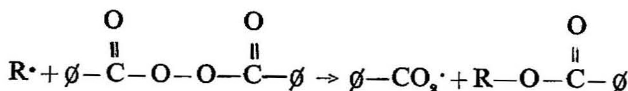


$$R\cdot + R_2'CH-O-O-CHR_2' \rightarrow RH + R_2'\cdot C-O-O-CHR_2'$$



$$R_2'\cdot C\downarrow \downarrow O-O-CHR_2' \rightarrow R_2'C=O + \cdot O-CHR_2'$$

பென்சாயல் பெராக்ஸைடாக இருப்பின், தாக்குதல் பெராக் ஸைடிக் O–O பிணைப்பில் நிகழ்கிறது.



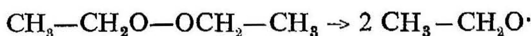
$$R\cdot + \phi-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\phi \rightarrow \phi-CO_2\cdot + R-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\phi$$

தனி உறுப்பு வினைகளைத் துவக்கி வைக்க பெராக்ஸைடுகளைப் பயன்படுத்தும்போது, மேற்கண்டவாறு தூண்டப்பட்ட சிதைவு வினை நிகழுமாயின் அதனால் துவக்கியே சிறிது செலவழிந்துவிடக் கூடும்; ஏனெனில், அது மேற்கொண்டு தனி உறுப்புகளின் எண்ணிக்கையை அதிகரிக்காமலேயே, பெராக்ஸைடின் ஒரு மூலக்கூறை அழித்துவிடுகிறது.

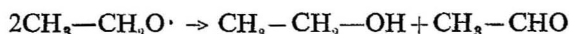
(iii) தூண்டி வெடித்தல் (Detonation): இம்முறையில் பெராக் ஸைடுகள் சிதைதலைப் பற்றி சிறிதே அறியப்பட்டுள்ளது. பெராக் ஸைடுகள் வெடித்தலினால் சிதைவடைகின்றன. பெராக்ஸைடுகள் வெடித்தலுக்கு உட்படுவதில் வேறுபட்டு காணப்படுகின்றன; பொதுவாக குறைந்த மூலக்கூறு எடையைக் கொண்ட பெராக்ஸைடு அதிக ஆபத்தை விளைவிக்கிறது. ஆல்கைல் பெராக் ஸைடுகளில், மெத்தில் பெராக்ஸைடு மிகவும் ஆபத்தை விளை விக்கக் கூடியதாகும்; ஆனால், t-பியூட்டைல் பெராக்ஸைடு வளி மண்டல அழுத்தத்தில் (atmospheric pressure) காய்ச்சி வடிக்கக் கூடிய அளவிற்கு நிலையாக உள்ளது; இதனை கையாளுவதில் அவ்வளவு ஆபத்தில்லை. அசைல் பெராக்ஸைடுகளில், அசிட்டைல் பெராக்ஸைடு மிகவும் இடையூறை விளைவிக்கும்; ஆனால், பென் சாயல் பெராக்ஸைடு குறைந்த அளவே ஆபத்தானது. இருப் பினும், பொதுவாக எந்த பெராக்ஸைடையும் கையாளும்போது சிறிது கவனமாகவே இருக்கவேண்டும். பெராக்ஸைடை சூடு செய்வதால் ஆபத்து இல்லை என்று தெரிந்தால் ஒழிய அதனைச் சூடு செய்யக்கூடாது.

டைஆல்கைல் பெராக்ஸைடுகள்

எல்லா ஆல்கைல் பெராக்ஸைடுகளும், ROOR ஒத்த வேக வீதத்தில் சிதைகின்றன; மேலும் இவை கிளர்வுற தேவைப்படும் ஆற்றல்கள் 34-37 கி.கலோரி/மோல், அளவில் உள்ளன. இங்ஙனம் சிதைதல் R தொகுதிகளின் அமைப்பைச் சார்ந்து இருக்கவில்லை. இருப்பினும், முடிவாகக் கிடைக்கும் பொருள்கள், எடுத்துக் கொண்ட பெராக்ஸைடின் அமைப்பைப் பொறுத்துக் காணப்படுகின்றன. சான்ருக, எத்தில் பெராக்ஸைடு சிதைவதால், எத்தில் ஆல்கஹாலும் அசிட்டால் டிஹைடும் உண்டாகின்றன. இவ்விளைபொருள்கள் எத்தாக்சி உறுப்புகள் விகிதச் சிதைவு அடைவதால் உண்டாகின்றன:



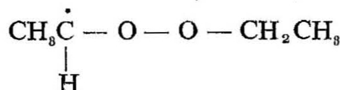
$$CH_3—CH_2O—OCH_2—CH_3 \rightarrow 2\,CH_3-CH_2O^{\cdot}$$



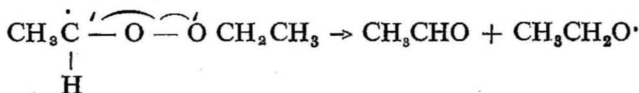
$$2CH_3—CH_2O^{\cdot} \rightarrow CH_3-CH_2—OH+CH_3-CHO$$

இவ் விளைபொருள்கள் பின் கண்டவாறு சங்கிலித் தொடர் முறையிலும் உண்டாகலாம். இம்முறையில் ஓர் எத்தாக்சி உறுப்பு ஒரு பெராக்ஸைடு மூலக்கூறிலிருந்து α-ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுக்கிறது; அதனுல் ஓர் இடைநிலை உறுப்பு தோன்றுகிறது. இவ் இடைநிலை உறுப்பு β-முறிவினுல் சிதைகிறது.





$$CH_3CH_2O^{\cdot} + CH_3CH_2O — OCH_2CH_3 \rightarrow CH_3 — CH_2 — OH + CH_3\dot{C}H — O — O — CH_2CH_3$$



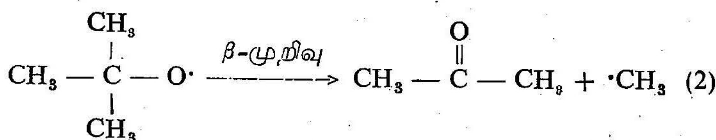
$$CH_3\dot{C}H — O — O\,CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CHO + CH_3CH_2O^{\cdot}$$

எல்லா ஆல்கைல் பெராக்ஸைடுகளைவிட, t-பியூட்டைல் பெராக்ஸைடைப் பற்றி மிக விரிவாக ஆராயப்பட்டுள்ளது. t-பியூட்டைல் பெராக்ஸைடு நிலையான சேர்மம். இதனை கையாளுவதில் ஆபத்து இல்லாமல் இருத்தலுக்கு இந்நிலைப்புத் தன்மையே காரணமாகும். இப்பொராக்ஸைடு, அடர்கரைசல்களிலும் நீர்த்த வாயு நிலையிலும் (dilute gas phase) ஏறக்குறைய ஒரே வேகத்தில் தான் சிதைகிறது; ஆகவே பெராக்ஸைடின் பெரும்பகுதி ஒரு மூலக்கூறு. சங்கிலித்தொடர் அல்லாத வழிமுறையில் சிதைகிறது என முடிவு கொள்ளலாம். பெராக்ஸைடின் பெரும்பகுதி

நீண்ட சங்கிலித் தொடரைக்கொண்ட தூண்டப்பட்ட சிதைவை அடையுமாயின், பின் கரைசலில் நிகழும் வினையின் வேகம் மிகவும் அதிகமாக இருக்க வேண்டும் என எதிர்பார்க்கலாம்; ஏனெனில், கரைசலில் உறுப்புகளின் அடர்வு அதிகமாக இருக்கும். அதனால் உறுப்புகளுக்கும் பெராக்ஸைடுக்கும் இடையே வினைகள் நிகழ்வது மிகையாக இருக்கக்கூடும். t-பியூட்டைல் பெராக்ஸைடு நீர்த்த வாயு நிலையில் சிதைவதைக் காட்டும் வினைவழிமுறை பின் வருமாறு :



$$t\text{-}BuO - OBu\text{-}t \rightarrow 2t\text{-}BuO^{\cdot} \qquad (1)$$



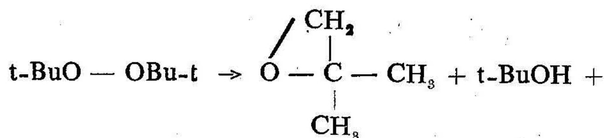
$$CH_3 - \overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}} - O^{\cdot} \xrightarrow{\beta\text{-முறிவு}} CH_3 - \overset{\overset{\large O}{||}}{C} - CH_3 + {}^{\cdot}CH_3 \qquad (2)$$



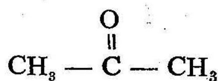
$$2\,CH_3^{\cdot} \rightarrow C_2H_6 \qquad (3)$$

ஈத்தேனும் அசிட்டோனும் முக்கிய விளைபொருள்களாகக் கிடைக்கின்றன.

தூய திரவ பெராக்ஸைடு கரைப்பானாக இருக்கும்போது விளையும் பொருள்கள் :



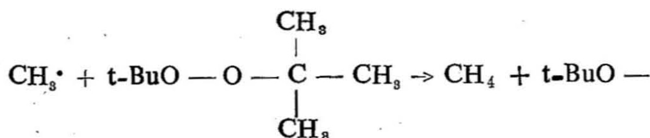
$$t\text{-}BuO - OBu\text{-}t \rightarrow O - \overset{\overset{\large CH_2}{|}}{\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}} - CH_3 + t\text{-}BuOH +$$

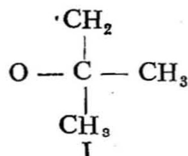


$$CH_3 - \overset{\overset{\large O}{||}}{C} - CH_3$$

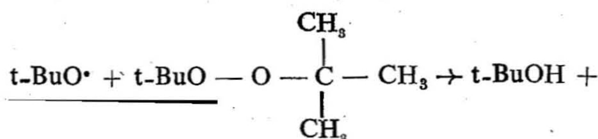
மோல்/மோல் பெராக்ஸைடு	1.0 — 0·7	0.50	0.66
		$+ CH_4$	$+ C_2H_6$
		0.63	0·02

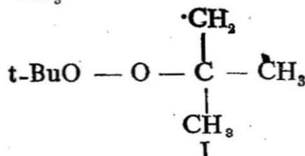
அசிட்டோனும் ஈத்தேனும் வினைகள் (2), (3) ஆகியவற்றினால் உண்டாகின்றன. மெத்தில் உறுப்புகள் பெராக்ஸைடிலிருந்து ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுப்பதால் மீத்தேன் உண்டாகிறது;



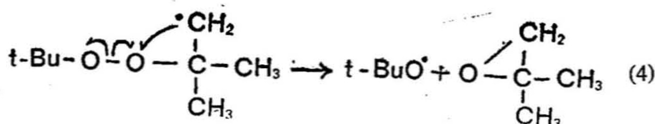


t-பியூட்டாக்சி உறுப்புகள் பெராக்ஸைடிலிருந்து ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுப்பதால் t-பியூட்டைல் ஆல்கஹால் உண்டாகிறது;



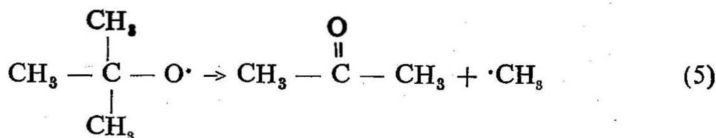


ஐசோபியூட்டிலின் ஆக்ஸைடு உண்டாவதை, உறுப்பு Iல் O — O பிணைப்பின்மீது மூலக்கூறு உட்சார்ந்த இடப்பெயர்ச்சி நிகழ்வது எனக்கொண்டால் சிறந்த முறையில் விளக்கலாம் :

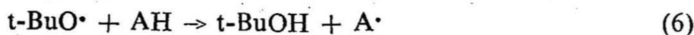


I

t-பியூட்டைல் பெராக்ஸைடு ஒரு வீரிய ஹைட்ரஜன் வழங்கியின், AH முன்னிலையில் சிதையுமானால், மெத்தில், t-பியூட்டாக்சி ஆகிய இரு உறுப்புகளும் AHலிருந்து ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுக்கக்கூடும். எனவே, இச்சூழ்நிலையில் மீத்தேன், t-பியூட்டைல் ஆல்கஹால் ஆகியவற்றின் விளைச்சல்கள் (yield) மிகவும் அதிகமாக்கப்படுகின்றன.



$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-O\cdot \rightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3+\cdot CH_3 \quad (5)$$



$$t\text{-}BuO\cdot + AH \rightarrow t\text{-}BuOH + A\cdot \quad (6)$$



$$CH_3\cdot + AH \rightarrow CH_4 + A\cdot \quad (7)$$

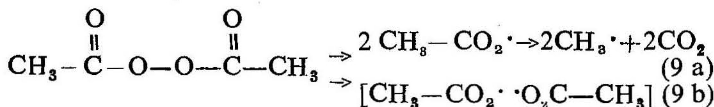


$$2\,CH_3\cdot \rightarrow C_2H_6 \quad (8)$$

இவ்வினைகளை, பல்வேறு கரைப்பான்களின் ஹைட்ரஜன் வழங்கும் திறன்களை, ஒப்பிட்டு அறிய பயன்படுத்தலாம்; t-பியூட்டைல் ஆல்கஹால், அசிட்டோன் ஆகிய இரு சேர்மங்களின் விளைச்சல்களை ஒப்பிடுவதன் மூலம் வினை (6)ன் வேகத்திற்கும் வினை (5)ன் வேகத்திற்கும் உள்ள விகிதத்தை நிர்ணயிக்கலாம். இதுபோலவே, மீத்தேனுக்கும் ஈத்தேனுக்கும் உள்ள விளைச்சல் விகிதம், வினை(7)க்கும் வினை(8)க்கும் உள்ள வேக வீதங்களின் விகிதத்தைக் குறிக்கும். கரைப்பான் AHன் ஹைட்ரஜன் வழங்கும் திறன் அதிகரிக்கும்போது, ஆல்கஹால்/அசிட்டோன் விகிதமும், மீத்தேன்/ஈத்தேன் விகிதமும் அதிகரிக்கின்றன.

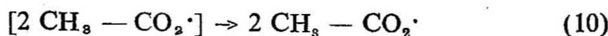
அசிட்டைல் பெராக்ஸைடு
(Acetyl Peroxide)

அசிட்டைல் பெராக்ஸைடு சிதைவதால், மீத்தேன், ஈத்தேன், கார்பன் டை ஆக்ஸைடு, மெத்தில் அசிட்டேட் ஆகிய பொருள்கள் உண்டாகின்றன. கீழே காட்டப்பட்டுள்ள வினைவழி முறையைக் கொண்டு இவ்விளைபொருள்கள் உண்டாவதை விளக்கலாம். இவ்வினைவழி முறையில் AH என்பது ஹைட்ரஜன் வழங்கி; அடைப்புக் குறிகளுக்குள் அடைப்பட்டிருக்கும் உறுப்புகள் கூடு உறுப்புகள் (cage radicals) எனப்படும். மற்ற உறுப்புகள் எல்லாம் கரைப்பானுடைய மூலக்கூறுகளினல் தனித்தனியாக பிரிக்கப்பட்டுள்ளன.

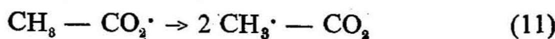


$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \rightarrow 2\,CH_3-CO_2\cdot \rightarrow 2CH_3\cdot + 2CO_2 \quad (9\,a)$$

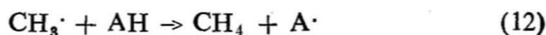
$$\rightarrow [CH_3-CO_2\cdot\ \cdot O_2C-CH_3] \quad (9\,b)$$



$$[2\,CH_3-CO_2\cdot] \rightarrow 2\,CH_3-CO_2\cdot \quad (10)$$



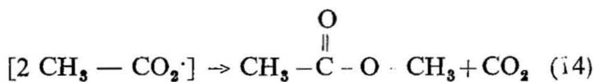
$$CH_3-CO_2\cdot \rightarrow 2\,CH_3\cdot - CO_2 \quad (11)$$



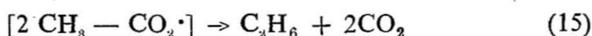
$$CH_3^{\cdot} + AH \rightarrow CH_4 + A^{\cdot} \quad (12)$$



$$2\,CH_3^{\cdot} \rightarrow C_2H_6 \quad (13)$$



$$[2\,CH_3 - CO_2^{\cdot}] \rightarrow CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - O\;\; CH_3 + CO_2 \quad (14)$$



$$[2\,CH_3 - CO_2^{\cdot}] \rightarrow C_2H_6 + 2CO_2 \quad (15)$$

அசிட்டைல் பெராக்ஸைடு பிரிகை அடைந்து அசிட்டேட் உறுப்புகளை உண்டாக்குகிறது (வினை 9a). வாயு நிலையில், β-முறிவினால் கார்பன் டை ஆக்ஸைடை இழக்கின்றன; இவ்வினை இவ் உறுப்புகள் உட்படக்கூடிய மற்ற எந்த ஒரு வினையையும் விட வேகமாக நிகழ்கிறது. இருப்பினும், கரைசலில், எடுத்துக் கொண்ட ஒரு பெராக்ஸைடு மூலக்கூறிலிருந்து உண்டான ஒரு ஜோடி அசிட்டேட் உறுப்புகள், கரைப்பானுடைய மூலக்கூறுகளால் சூழப்பட்டு மிக நெருங்கிய நிலையில் காணப்படுகின்றன. இதனைக் குறித்துக் காட்டவே (9b)ல் அடைப்புக் குறிகளைப் பயன்படுத்தியுள்ளோம்.



$$[CH_3 - CO_2^{\cdot}\;\; ^{\cdot}O_2C - CH_3] \leftarrow \text{கரைப்பானின் கூடு}$$

கரைப்பானின் இக்கூடு, உண்டான அசிட்டேட் உறுப்புகளின் இணையை (pair) சுமார் 10^{-10}செ. மீ. நேர அளவிற்கு நெருங்கிய நிலையில் இருக்கச் செய்கிறது. இதுபோன்ற கரைப்பானின் கூட்டில் அடைபட்ட 'இணைகளை', வாயு நிலையில் காணமுடியாது. எனவே இக்கூடு இணைகளிடையே நிகழும் வினைகள் தனி உறுப்பு நீக்கிகளால் (radical scavengers) பாதிக்கப்படுவதில்லை. வாயுநிலையில், உறுப்புகள் அடைபட்டில்லாமல் தனித்து உள்ளதால் அவை உறுப்பு நீக்கிகளால் பாதிக்கப்படுகின்றன. ஆகவே கரைப்பானின் கூட்டுக்குள் நிகழும் வினைகளை உறுப்பு நீக்கிகள் பாதிப்பதில்லை எனக்கூறலாம். இதற்கு ஒரு சான்று பின்வருமாறு :

ஐசோஆக்டேன் (isooctane) கரைப்பானில் 65°C வெப்ப நிலையில் அசிட்டைல் பெராக்ஸைடு சிதைதலை எடுத்துக் கொள்வோம். கரைசலின் அடர்வு $1{\cdot}3 \times 10^{-3}$M; இங்கு அசிட்டைல் பெராக்ஸைடின் சிதைவினால் உண்டான கார்பன் டை ஆக்ஸைடின் விளைச்சல் 1·81 மோல் / ஒரு மோல் பெராக்ஸைடு, என கண்டறியப்பட்டுள்ளது. இவ்விகிதம், அயோடின், க்யூனோன் (quinone), ஸ்டைரின் (styrene) போன்ற தனி உறுப்பு நீக்கிகளைச் சேர்க்கும்போது மாறுவதில்லை. வினை (9a) மட்டும் நிகழ்ந்

திருப்பின், இவ்விகிதம் 2 ஆக இருக்கும். கார்பன் டை ஆக்ஸைடின் விளைச்சலில் காணப்படும் இக்குறைவு 20% மெத்தில் அசிட்டேட் உண்டாவதாலே விளக்குவதாக உள்ளது. வாயுநிலையில் பெராக்ஸைடு உறுப்புகளிலிருந்து கார்பன் டைஆக்ஸைடு மட்டும் உண்டாகிறது; ஆனால் கரைசலில் பெராக்ஸைடு உறுப்புகளிலிருந்து கார்பன் டைஆக்ஸைடு உண்டாவதுடன், மெத்தில் அசிட்டேட்டும் உண்டாகிறது. எனவேதான் கரைசலில் வினை நிகழும்போது, கார்பன் டைஆக்ஸைடின் விளைச்சல் குறைந்து காணப்படுகிறது.

கரைசலுடன் உறுப்பு நீக்கிகளைச் சேர்க்கும்போது மெத்தில் அசிட்டேட்டின் விளைச்சல் பாதிக்கப்படுவதில்லை. எனவே, எஸ்டர் முழுமையாக கூடு வினையில் (14) தான் உண்டாகிறது என முடிவு கொள்ளலாம்.

மீத்தேனின் விளைச்சல் அதிகமாக உள்ளது. (0·82 மோல்/1 மோல் CO_2); ஆனால் 7M ஸ்டைரின் உறுப்பு நீக்கியைச் சேர்க்கும்போது இவ்விளைச்சலின் மதிப்பு ஏறக்குறைய பூஜ்ஜியமாகி விடுகிறது. எனவே, மீத்தேன் கரைப்பானின் கூட்டிற்கு வெளியே உள்ள, உறுப்பு நீக்கிகளால் நீக்கப்படக்கூடிய, உறுப்புகளிலிருந்து தான் பெரிதும் உண்டாகி இருக்கவேண்டும் என அறிகிறோம். தனி மெத்தில் உறுப்புகள் கரைப்பானுடன், AH வினைபுரிவதால் (12) மீத்தேன் உண்டாகி இருக்கவேண்டும்.

ஈத்தேனின் விளைச்சல் குறைவாக உள்ளது. (0·02 மோல்/1 மோல் CO_2); ஆனால் ஸ்டைரின் உறுப்பு நீக்கியைச் சேர்க்கும்போது, விளைச்சல் குறைவதில்லை. ஆகவே, பெரும்பாலான ஈத்தேன் கூடு வினை (15)ல் தான் உண்டாகி இருக்கவேண்டும்.

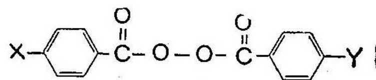
இதுவரைப் பார்த்ததிலிருந்து நாம் அறிவது: மெத்தில் அசிட்டேட்டும் ஈத்தேனும் கூடு வினைகளில் உண்டாகின்றன. மீத்தேன், தனி மெத்தில் உறுப்புகள் கரைப்பானுடன் வினைபுரிதலால் உண்டாகிறது.

பென்சாயல் பெராக்ஸைடு
(Benzoyl Peroxide)

பென்சாயல் பெராக்ஸைடு பொதுவாக அதிக அளவில் பயனாகும் பெராக்ஸைடாகும். மந்த கரைப்பான்களில் பெராக்ஸைடு சிதையும் வேகம் முதல் வகை வினையைச் (first order reaction) சார்ந்ததாக உள்ளது; ஆனால் நீர்த்த கரைசல்களைவிட

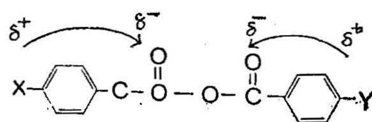
அடர் கரைசல்களில் வேக மாறிலிகளின் மதிப்பு அதிகமாக உள்ளது. இது, ஒரு மூலக்கூறு வினையும் மற்றும் தூண்டப்பட்ட சிதைவு வினையும் நிகழவேண்டும் என்பதைக் காட்டுகிறது; ஏனெனில் அடர்வு அதிகமாக உள்ள கரைசல்களில் உறுப்புகளின் தூண்டப்பட்ட சிதைவு வினை அதிகளவில் நிகழக்கூடும்.

ஒரு மூலக்கூறு வினையும், தூண்டப்பட்ட சிதைவு வினையும் ஒருங்கே நிகழ்வதால், கண்டறியப்படும் வேகவீதம் இவ்விரண்டு முறைகளையும் சார்ந்ததாகும். ஒரு மூலக்கூறு சிதைவு வினையை மட்டும் தனியாக ஆராய, சிதைவை தனி உறுப்பு தடுப்புப் பொருள்களின் முன்னிலையில் நிகழச் செய்யலாம். இங்ஙனம் சிதைவை நிகழச் செய்யும்போது, உறுப்பு தடுப்பான்கள் (inhibitors) தூண்டப்பட்ட சிதைவு வினையை குறைத்து விடுகின்றன. சான்றாக, பென்சாயல் பெராக்ஸைடு டையாக்சேன் (dioxane) கரைப்பானில் சிதைவது முதல்வகை வினையாக இல்லை; மேலும் 80°C வெப்ப நிலையில் 23 நிமிடங்களைப் பாதிச் சிதைவு வாழ்வாகப் பெற்றுள்ளது. அயோடின், ஸ்டைரின், டைகுளோரோஸ்டைரின், டிரைநைட்ரோபென்சீன் போன்ற எதாவது ஒரு தடுப்புப் பொருளை டையாக்சேன் கரைப்பானில் சேர்த்தால், சிதைவு முதல்வகை வினையாக மாறுகிறது; மேலும் 270 நிமிடங்களைப் பாதிச் சிதைவு வாழ்வாகப்பெறும் அளவிற்கு வினையின் வேகம் குறைந்துவிடுகிறது. எனவே தூண்டப்பட்ட சிதைவு வினை, தடுப்புப் பொருள்களால் குறைக்கப்படுகிறது என்பது தெளிவு. 3, 4 டைகுளோரோஸ்டைரின் சேர்க்கப்பட்ட டையாக்சேன் கரைப்பானில், வளைய பதிலீடு அடைந்த பல பென்சாயல் பெராக்ஸைடுகளின் வேக வீதங்களை நிர்ணயிக்கலாம்; இங்ஙனம் செய்வதால், தூண்டப்பட்ட சிதைவு முறையினால் நிகழக்கூடிய சிக்கல்கள் ஏதும் இன்றி, ஒரு மூலக்கூறு சிதைவு வினை, பதிலீடு அடைந்த தொகுதிகளால் எவ்வாறு பாதிக்கப்படுகிறது என்பதனை அறிந்துகொள்ள முடிகிறது. கீழே அட்டவணையில், உறுப்பு நீக்கி சேர்க்கப்பட்ட டையாக்சேன் கரைப்பானில், 80°C வெப்ப நிலையில், பதிலீடு அடைந்த பென்சாயல் பெராக்ஸைடுகள் சிதைவடையும் சார்புவேக வீதங்கள் தரப்பட்டுள்ளது. இவற்றை ஒப்பிடுவதன் மூலம் பதிலீடு அடைந்துள்ள தொகுதிகள் எங்ஙனம் ஒரு மூலக்கூறு சிதைவு வினையை பாதிக்கின்றன என்பதை அறிந்து கொள்ளலாம்.



X	Y	சார்பு வேகவீத மாறிலி
CH_3O	CH_3O	2.8
CH_3O	H	1.8
CH_3	CH_3	1.5
H	H	1.0
Cl	Cl	0.86

பல அயனி வினைகளில் கண்டறிவதைவிட இத்தனி உறுப்பு வினைகளில், பதிலீடு அடைந்த தொகுதிகளினால் காட்டப்படும் எலக்ட்ரான் விளைவுகள், குறைவாக இருத்தலைக் காண்க. மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ள புள்ளிவிபரங்களிலிருந்த எலக்ட்ரான் வழங்கும் தொகுதிகள் பிரிகை வீதத்தை சிறிது அதிகரிக்கின்றன என்றும், எலக்ட்ரான் ஈர்க்கும் தொகுதிகள் பிரிகை வீதத்தைக் குறைக்கச் செய்கின்றன என்றும் அறிகிறோம். எலக்ட்ரான் வழங்கும் தொகுதிகள் பிரிகை வீதத்தை அதிகரிக்கச் செய்கின்றன; ஏனெனில் இத்தொகுதிகளினால் எலக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சி கீழே காட்டியபடி நிகழ்கிறது.



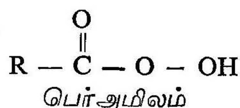
ஆக்ஸிஜன் அணுக்கள் மீது உண்டாகும் அதிக எலக்ட்ரான் மின் சுமையினால் அவற்றிற்கிடையே நிலைமின் வெறுத்தல் (**electrostatic repulsion**) நிகழ்கிறது. அதனால் பிரிகை வேகமாக நடைபெறுகிறது.

பென்சாயல் பெராக்ஸைடின் சிதைவு வேகத்தை அமைன் சேர்மங்களைக் கொண்டு அதிகரிக்கச் செய்யலாம். சிறிதளவு அமைன் சேர்மங்களைச் சேர்த்தாலே வினையின் வேகம் மிகையாக அதிகரிக்கப்படுகிறது. சான்றாக, பென்சாயல் பெராக்ஸைடின் 0·01M கரைசல் 20°C வெப்பநிலையில் 60,000 மணியை பாதிச் சிதைவு காலமாகப் பெற்றுள்ளது; 0.01M டைமெத்தில்

அனிலீனைச் சேர்த்தால், அதன் பாதிச் சிதைவு காலம் 13 நிமிடங்களாகக் குறைந்து விடுகிறது.

பெர்எஸ்டர்கள்
(Peresters)

சாதாரண எஸ்டர்களுக்கும் அமிலங்களுக்கும் இடையே காணப்படும் தொடர்பே, பெர்எஸ்டர்களுக்கும் பெர்அமிலங்களுக்கும் இடையேயும் காணப்படுகிறது.

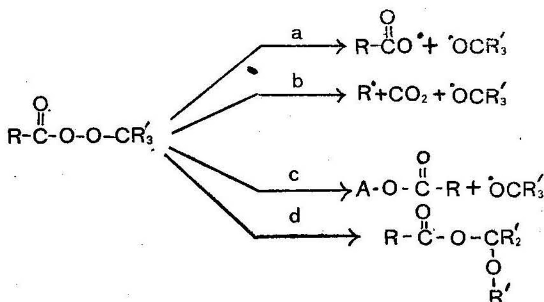


பெர்அமிலம்



பெர்எஸ்டர்

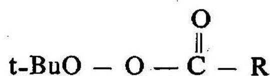
பெர்எஸ்டர்கள் சிதைவது பல முறைகளில் நிகழ்வதாக கண்டறியப்பட்டுள்ளது. அவை பின்வருமாறு :



இவற்றுள், முதல் மூன்றும் தனி உறுப்பு சிதைவு வினைகளாகும்; நான்காவது (d) அயனிச்சிதைவு வினையாகும். வழி(a), பெராக்ஸைடுகளில் நிகழ்வது போன்ற சாதாரண O—O முறிவாகும். வழி bயில் O—O முறிவும், C—C முறிவும் ஒரே சமயத்தில் நிகழ்கின்றன; கார்பன் டைஆக்ஸைடு வெளிப்படுகிறது. வழி C, உறுப்பு A°யினுல் தூண்டப்பட்ட சிதைவாகும். வழி d, அயனிச் சிதைவாகும்; சில பெர்எஸ்டர்கள் இச் சிதைவைக் காட்டுகின்றன.

கீழே அட்டவணையில், சில பெர்எஸ்டர்களுக்கு உதாரணங்களும். 60°C வெப்பநிலையில் அவை சமப்பிளவு அடைவதற்கான பாதிச்சிதைவு நேரங்களும் தரப்பட்டுள்ளன. பெர்எஸ்டரில்

தொகுதி R, மாறும்போது பாதிச்சிதைவு நேரம் (அல்லது சிதையும் வேகவீதம்) எங்ஙனம் பாதிக்கப்படுகிறது என்பதனைக் காண்போம்.

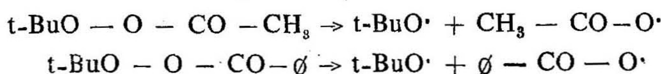


R	பாதிச் சிதைவு (நேரம், நிமிடம்)
CH_3 –	5×10^5
ø –	3×10^5
ø — CH_2 –	1.7×10^3
$ø_2CH$ —	26
ø – C(CH_3)(CH_3) –	12
ø – C(CH_3)(ø) –	6

மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ள பெர்எஸ்டர்களில் சில அதிக பாதிச் சிதைவு காலத்தையும் சில குறைந்த பாதிச் சிதைவு காலத்தையும் பெற்றுள்ளன. பாதிச் சிதைவு நேரம் குறைவாக இருத்தல், சிதைவு வேகமாக நிகழ்கிறது என்பதைக் குறிக்கும். நிலையான R உறுப்பை உண்டாக்கக்கூடிய பெர்எஸ்டர்களின் பாதிச் சிதைவு நேரம் குறைவாக உள்ளது; அதாவது மிகவும் நிலையான R உறுப்பைத் தரவல்ல பெர்எஸ்டர்கள் மிக வேக மாகச் சிதைவடைகின்றன. சான்றாக, தொகுதி R, CH_3யிலிருந்து $øCH_2$, $ø_2CH$ என்று மாறி வரும்போது, பெர்எஸ்டரின் சிதைவு வேகவீதம் சிறிது சிறிதாக அதிகமாகிறது. எனவே தொகுதி R, தனி உறுப்பாக உள்ளபோது பெற்றுள்ள நிலைப்புத்தன்மை, O-O பிணைப்பு முறிவதைப் பாதிக்கிறது என அறிகிறோம். இதனைப் பின்வருமாறு விளக்கலாம்: அதிக நிலைப்புத் தன்மையைக் கொண்டுள்ள உறுப்புகளை உண்டாக்கவல்ல R

தொகுதிகளைப் பெற்றுள்ள பெர்எஸ்டர்களில், ஒரே சமயத்தில் இரு பிணைப்புகளின் (C–C பிணைப்பு, O — O பிணைப்பு) முறிவும் நிகழ்கின்றன; அங்ஙனம் முறிவு நிகழும்போது ஒற்றை எலக்ட்ரானின் செறிவில் சிறிது, R தொகுதிமீது உள்ளடங்கும் தன்மையைப் (localizing) பெறுமாறு நிகழ்கிறது. இச்செயல் இடைநிலையில் நடைபெறுகிறது. எனவேதான் மிகவும் நிலையான உறுப்புகளைத் தரவல்ல பெர்எஸ்டர்கள் (இரு பிணைப்பு முறிவு களால்) மிகவும் வேகமாகச் சிதைவுறுகின்றன. இனி இதற்கான சில எடுத்துக்காட்டுகளைக் காண்போம்.

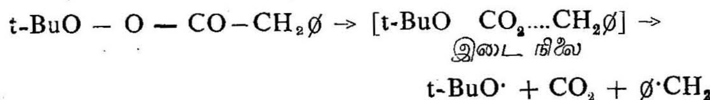
அட்டவணையில் இருந்து t-பியூட்டைல்பெர்அசிட்டேட்டும், பெர்பென்சாவேட்டும் ஏறக்குறைய ஒரே வேக வீதத்தில் சிதைகின்றன என அறிகிறோம். இச்சேர்மங்களில் தொகுதி R முறையே மெத்தில் ஃபினைல் ஆகும்; இவ்விரண்டில் ஒன்றுகூட நிலையான உறுப்பை உண்டாக்குவதல்ல. எனவே இவ்விரண்டு பெர்எஸ்டர்களும், சாதாரண **O—O** பிணைப்பு முறிவு மூலம் சிதைகின்றன.



$$\text{t-BuO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3 \rightarrow \text{t-BuO}^{\cdot} + \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O}^{\cdot}$$

$$\text{t-BuO} - \text{O} - \text{CO} - \phi \rightarrow \text{t-BuO}^{\cdot} + \phi - \text{CO} - \text{O}^{\cdot}$$

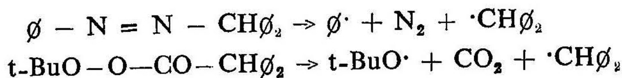
ஆனால், t-பியூட்டைல் பெர்ஃபினைல் அசிட்டேட், பெர் அசிட்டேட் அல்லது பெர்பென்சாவேட்டை விட 10^2 பங்கு வேகமாகச் சிதைகிறது (அட்டவணையை நோக்குக). இங்கு சிதைதல் இரு பிணைப்புகளின் முறிவு வழியாக நிகழ்வதாகக் கூறலாம்; அதனால் ஒரு பென்சைல் (benzyl) தனி உறுப்பு தோன்றுகிறது.



$$\text{t-BuO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_2\phi \rightarrow \underset{\text{இடை நிலை}}{[\text{t-BuO} \quad \text{CO}_2 \ldots\text{CH}_2\phi]} \rightarrow$$

$$\text{t-BuO}^{\cdot} + \text{CO}_2 + \phi^{\cdot}\text{CH}_2$$

இடை நிலையில், பென்சைல் கார்பன் மீது, ஒற்றை எலக்ட்ரானின் செறிவில், சிறிது உள்ளடங்கும் தன்மையைப் பெறுவது சிதைவின் வேகத்தை மிகையாக அதிகரிக்கச் செய்கிறது. இச்சிதைவு சாதாரணமாக நோக்குமிடத்து வழக்கத்திற்கு மாறாகத் தோன்றினாலும், அசோ சேர்மங்களின் சிதைவின்போது நைட்ரஜன் வெளிப்படுவதை பார்க்கும்போது, இது வழக்கத்திற்கு மாறாக நிகழ்கிறது என கூற முடிவதில்லை. சான்றாக, இங்கு காட்டப்பட்டுள்ள அசோ சேர்மம் சிதைதலை பெர்எஸ்டருடன் ஒப்பிடுக.



$$\phi - N = N - CH\phi_2 \rightarrow \phi^{\cdot} + N_2 + {}^{\cdot}CH\phi_2$$

$$t\text{-}BuO - O - CO - CH\phi_2 \rightarrow t\text{-}BuO^{\cdot} + CO_2 + {}^{\cdot}CH\phi_2$$

60°C வெப்பநிலையில் அசோ சேர்மத்தின் பாதிச் சிதைவு நேரம் 60 நிமிடங்கள்; பெர்எஸ்டரின் பாதிச்சிதைவு நேரம் 26 நிமிடங்கள்.

அசோ சேர்மங்கள்
(Azo Compounds)

தனி உறுப்பு வினைகளை துவக்கப் பயன்படும் பொருள்களுள், பெராக்ஸைடுகளுக்கு அடுத்தபடியாக அசோ சேர்மங்கள் காணப்படுகின்றன. உண்டாகும் உறுப்பின் நிலைப்புத்தன்மை, எடுத்துக் கொண்ட பொருளின் சிதைவு வேகத்தை பாதிக்கிறது என்பதை, இவ் அசோ சேர்மங்கள் சிறந்த முறையில் விளக்குகின்றன. அசோ மீத்தேன் சிதைய தேவைப்படும் கிளர்வுறு ஆற்றல் 51 கி. கலோரி/மோல் ஆகும்; இவ் வெப்பச் சிதைவு 400°C வெப்பநிலை அருகில்தான் வழக்கமான வேக வீதத்துடன் நிகழ்கிறது. கீழே அட்டவணையில் பிற அசோ சேர்மங்களுக்கான கிளர்வுறு ஆற்றல்கள் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

$$R - N = N - R'$$

R	R'	Ea (கி. கலோரி/மோல்)	கரைப்பான்
CH_3-	CH_3-	51	வாயு நிலை (Gas phase)
t-Bu —	t-Bu —	43	வாயு நிலை (Gas phase)
ϕ_2CH-	ϕ_2CH-	27	டொலுவின்
$\phi-$	ϕ_3C-	27	பென்சீன்
$CH_3-C(CN)(CH_3)-$	$CH_3-C(CN)(CH_3)-$	31	பென்சீன்

இங்கு காட்டப்பட்டுள்ள அசோ சேர்மங்களில், அதிக நிலைப்புத் தன்மையுடைய உறுப்புகளைத் தரவல்ல சேர்மங்கள் எல்லாம், உயர்த்தப்பட்ட (enhanced) வேகவீதங்களுடன் சிதைகின்றன. சான்றாக, ஃபினைல் அசோ டிரைஃபினைல் மீத்தேன்,

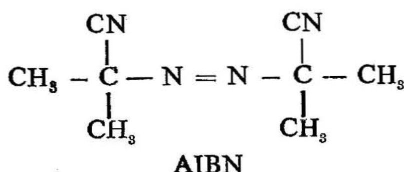
$\phi_3C - N = N - \phi$, சிதைவதற்கு 27 கி. கலோரி/மோல் கிளர்வுறு ஆற்றல்தான் தேவைப்படுகிறது; இச்சிதைவு சாதாரணமாக 45° — 80°C வெப்பநிலையில் நடைபெறுகிறது.

அசோ சேர்மங்களில் C — N பிணைப்பின் கிளர்வுறு ஆற்றல் 70 கி. கலோரி/மோல்; N = N பிணைப்பின் கிளர்வுறு ஆற்றல் 100 கி. கலோரி/மோல். எனவே இப்பிணைப்புகளின் வலுவவை நோக்குமிடத்து, இப்பிணைப்புகளைப் பெற்றுள்ள அசோ சேர்மங்கள் பயன்தரத்தக்க துவக்கிகளாகச் செயல்பட முடியாது எனக்கருத வேண்டியிருக்கிறது. இருப்பினும், அசோ சேர்மங்கள் சிதையும்போது நைட்ரஜன் மூலக்கூறு உண்டாதல், சிதைவுக்கு ஓர் இழுவிசையாக இருக்கிறது. உண்டாகும் நைட்ரஜனின் நிலைப்புத் தன்மை, எடுத்துக்கொண்ட அசோ சேர்மத்தின் சிதைவு வேகத்தைப் பாதிக்கக் கூடியதாக இருப்பின், இடைநிலையிலேயே நைட்ரஜன் அரைகுறையாக உண்டாகவேண்டும்.


$$R - N = N - R \rightarrow [R \ldots \overset{\cdots}{N = N} \ldots R] \rightarrow 2R^{\cdot} + N_2$$
இடை நிலை

இவ் இடைநிலை, ஒற்றை எலக்ட்ரானின் செறிவில் சிறிதை R தொகுதிகள் மீது நிலவும்படிச் செய்கிறது. இதனால் உண்டாகும் உறுப்பின் நிலைப்புத்தன்மை, எடுத்துக்கொண்ட சேர்மத்தின் சிதைவு வேகத்தை ஏன் பாதிக்கிறது என்பது தெளிவாகிறது.

பெரிதும் பயன்படுத்தப்படும் அசோ துவக்கி, அசோஐசோ பியூட்ரோநைட்ரைல் (azoisobutyronitrile) ஆகும். இதனை AIBN என்று சுருக்கமாக கூறுவதும் உண்டு.



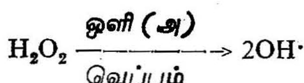
AIBN

60°C வெப்பநிலையில் AIBN சேர்மத்தின் பாதிச்சிதைவு நேரம் 17 மணி; 80°Cல் 1.3 மணி. மேலும் இச்சேர்மம், பென்சீன், ட்டொலுவின், சைலின் (xylene), அசிட்டிக் அமிலம், அனிலின், நைட்ரோபென்சீன், ஐசோபியூட்டைல் ஆல்கஹால் ஆகிய எல்லா கரைப்பான்களிலும் ஏறக்குறைய ஒரே வேகவீதத்தில் சிதைகின்றன. இவ்வகையில், இச்சேர்மம் பென்சாயல் பெராக்ஸைடி

விருந்து பெரிதும் மாறுபடுகிறது. பென்சாயல் பெராக்ஸைடின் சிதைவு வேகவீதம் பெரிதும் கரைப்பானைச் சார்ந்திருக்கிறது. மேலும் ட்டொலுவின் போன்ற கரைப்பான்களில் AIBN சேர் மத்தின் சிதைவு வேகம் அயோடின், DPPH போன்ற தடுப்புப் பொருள்களால் பாதிக்கப்படுவதில்லை; ஆனால் பென்சாயல் பெராக்ஸைடின் சிதைவு தடுப்புப் பொருள்களால் பாதிக்கப்படுகிறது. எனவே இங்கு உறுப்புகளினால் தூண்டப்பட்ட சிதைவு நிகழ்வதில்லை என அறிகிறோம்; அப்படித் தூண்டப்பட்ட சிதைவு நிகழுமாயின், AIBN சேர்மம் மறையும் வேகவீதம் தடுப்புப் பொருள்களின் முன்னிலையில் குறைய வேண்டும். பெரும்பாலான அசோ சேர்மங்களின் தூண்டப்பட்ட சிதைவு புறக்கணிக்கத் தக்கதாகும். இக்காரணத்தினாலேயே அசோ சேர்மங்கள், தனி உறுப்பு வினைகளைப் படித்து அறிவதற்கு மிகவும் உகந்த துவக்கிகளாகப் பயனாகின்றன.

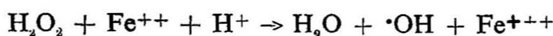
ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடும் கரிம ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடுகளும்

ஒளி அல்லது வெப்பத்தினால், ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு சிதைந்து, ஹைட்ராக்சில் உறுப்புகளை உண்டாக்குகிறது.



$$H_2O_2 \xrightarrow[\text{வெப்பம்}]{\text{ஒளி (அ)}} 2OH^{\cdot}$$

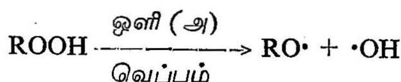
ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு சிதைதலை அயர்ன் கொண்டு ஊக்கிவிக்கலாம். ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு, ஃபெரஸ் அயர்ன், அமிலம் ஆகிய மூன்றும் கலந்த கலவையை ஃபென்டானின் கரணி (Fenton's reagent) என்பர். இது ஹைட்ராக்சில் உறுப்புகளை வழங்கும் பொருளாகப் பயனாகிறது.



$$H_2O_2 + Fe^{++} + H^+ \rightarrow H_2O + {}^{\cdot}OH + Fe^{+++}$$

இவ்வினைகள் தனி உறுப்பு ஏற்ற-ஒடுக்க அத்தியாயத்தில் விரிவாக விளக்கப்பட்டுள்ளன.

ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு சிதைவதுபோல கரிம ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடுகளும் சிதைகின்றன; ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடுகளின் சிதைவுகளும் ஃபெரஸ் அயனியால் ஊக்கிவிக்கப்படுகிறது.



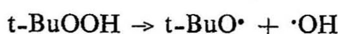
$$ROOH \xrightarrow[\text{வெப்பம்}]{\text{ஒளி (அ)}} RO^{\cdot} + {}^{\cdot}OH$$



$$ROOH + Fe^{++} \rightarrow RO^{\cdot} + OH^{-} + Fe^{+++}$$

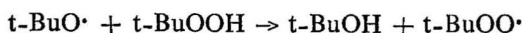
t-பியூட்டைல் ஹைட்ரோபெராக்ஸைடு தூய நிலையில் அல்லது குளோரோபென்சீன் போன்ற மந்த கரைப்பான்களில் சிதையும்போது, ஆக்ஸிஜனும் t-பியூட்டைல் ஆல்கஹாலும் உண்டாகின்றன. வினைவழி முறை :

துவக்கம் :

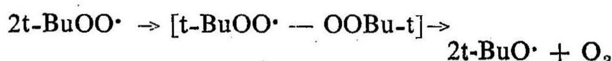


$$t\text{-}BuOOH \rightarrow t\text{-}BuO^{\cdot} + {}^{\cdot}OH$$

சங்கிலி :

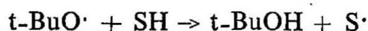


$$t\text{-}BuO^{\cdot} + t\text{-}BuOOH \rightarrow t\text{-}BuOH + t\text{-}BuOO^{\cdot}$$

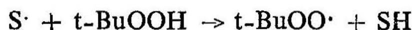


$$2t\text{-}BuOO^{\cdot} \rightarrow [t\text{-}BuOO^{\cdot} — OOBu\text{-}t] \rightarrow 2t\text{-}BuO^{\cdot} + O_2$$

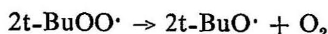
ஆல்கஹால்கள், ஈத்தர்கள், அமைன்கள் ஆகிய கரைப்பான்களில் t-பியூட்டைல் ஹைட்ரோபெராக்ஸைடு, உயர்த்தப்பட்ட வேகவீதத்தில் சிதைகிறது. இக் கரைப்பான்கள் எல்லாம் தனி உறுப்புகளை எளிதில் தரவல்லதாகும். இக்கரைப்பான்களின் உறுப்புகளால் நிகழ்த்தப்படும் தூண்டப்பட்ட சிதைவு, ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடின் சிதைவு வேகவீதம் உயர்த்தப்படுவதற்குக் காரணமாக இருக்கலாம் எனக் கருதப்படுகிறது. இங்ஙனம் எடுத்துக் கொண்டால், பின் சிதைவின் வழி முறையை கீழ்க்கண்டவாறு காட்டலாம் (SH என்பது நிலைமாறும் (labile) ஹைட்ரஜனைக் கொண்ட கரைப்பானின் மூலக்கூறு).



$$t\text{-}BuO^{\cdot} + SH \rightarrow t\text{-}BuOH + S^{\cdot}$$



$$S^{\cdot} + t\text{-}BuOOH \rightarrow t\text{-}BuOO^{\cdot} + SH$$

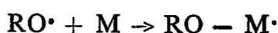


$$2t\text{-}BuOO^{\cdot} \rightarrow 2t\text{-}BuO^{\cdot} + O_2$$

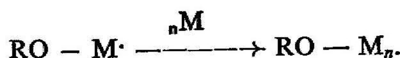
ஸ்டைரின் போன்ற ஒருபடி மூலக்கூறுகள் பலபடியாதலை, t-பியூட்டைல் ஹைட்ரோபெராக்ஸைடிலிருந்து தோன்றும் உறுப்புகள் துவக்கிவைக்கின்றன.



$$ROOH \rightarrow RO^{\cdot} + {}^{\cdot}OH$$



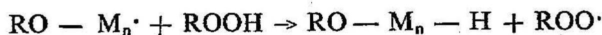
$$RO^{\cdot} + M \rightarrow RO — M^{\cdot}$$



$$RO - M\cdot \xrightarrow{nM} RO - M_n\cdot$$

இங்கு, M என்பது ஸ்டைரின் சேர்மத்தின் ஒரு மூலக்கூறையும், $RO - M_n\cdot$ என்பது பலபடி உறுப்பையும் குறிக்கும்.

வளரும் பாலிஸ்டைரில் உறுப்பு ஹைட்ரோபெராக்ஸைடைத் தாக்கக்கூடியதாக உள்ளது. இதனால் தூண்டப்பட்ட சிதைவு நிகழ்ந்து ஹைட்ரோபெராக்ஸைடு மறையும் வேகவீதம் அதிகரிக்கிறது.



$$RO - M_n\cdot + ROOH \rightarrow RO - M_n - H + ROO\cdot$$

ஆகவே, தூண்டப்பட்ட சிதைவு நிகழாத ஒரு கரைப்பானில் ஹைட்ரோபெராக்ஸைடு சிதைவதைவிட ஸ்டைரினில் சிதையும் போது, சிதைவின் மொத்த வேகவீதம் மிகவும் அதிகமாக இருக்க வேண்டும் என எதிர்பார்க்கலாம்; இங்ஙனமே கண்டறியவும் பட்டுள்ளது.

9. நீண்ட வாழ்வு தனி உறுப்புகள்
(Long Lived Free Radicals)

முதன் முதலில் கண்டறியப்பட்ட தனி உறுப்பு டிரைஃபினைல் மெத்தில் ஆகும். அதனைக் கண்டறிந்தவர் கோம்பர்க் (Gomberg) என்பவராவர். கோம்பர்க், டிரைஃபினைல்மெத்தில் உறுப்பைக் கண்டறிந்தது எதிர்பாராத நிகழ்ச்சியாகும். டிரைஃபினைல் புரோமைடை $(C_6H_5)_3C—Br$ நுண்ணிய தூளாக்கப்பட்ட சில்வருடன் வினைபடுத்தி, ஹெக்ஸாபினைல்ஈத்தேன் ஹைட்ரோகார்பனைத் தயாரிக்க முற்பட்டார். காற்றில்லாத சூழ்நிலையில்தான் அவரால் இச்சேர்மத்தைத் தயாரிக்க முடிந்தது. ஆனால் இச்சேர்மம் ஹைட்ரோகார்பன்களுக்குரிய பண்புகளான நிலைப்புத் தன்மையையும், வினையாமையையும் பெற்றிருக்கவில்லை; அதற்கு மாறாக இச்சேர்மம் பல கரைப்பான்களில் கரைந்து மஞ்சள் நிற கரைசல்களை உண்டாக்கிற்று. மேலும் ஆக்ஸிஜன், அயோடின், நைட்ரிக் ஆக்ஸைடு போன்ற பல பொருள்களுடன் எளிதில் வினைபடவும் செய்தது. சோதனைகளின் அடிப்படையில் வெள்ளைநிற திண்மமான ஹெக்ஸாஃபினைல் ஈத்தேன், கரைப்பான்களில் கரையும் போது பிரிகையடைந்து, மஞ்சள் நிற டிரைஃபினைல் மெதில் உறுப்பை உண்டாக்குகிறது என நிரூபிக்கப்பட்டது.

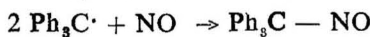
(நிறமற்றது) $Ph_3C — C\,Ph_3 \rightleftharpoons 2Ph_3C^{\cdot}$ (மஞ்சள்)



$$2\,Ph_3C^{\cdot} + O_2 \rightarrow Ph_3C — O — O — C\,Ph_3$$



$$2\,Ph_3C^{\cdot} + I_2 \rightarrow 2\,Ph_3C — I$$



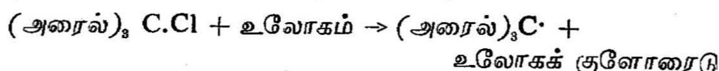
$$2\,Ph_3C^{\cdot} + NO \rightarrow Ph_3C — NO$$

மேற்கண்ட வினைகளில் ஒன்றுகூட ஹைட்ரோகார்பனுக்கு உரிய வினையல்ல என்பதைக் காண்க. இதைத் தொடர்ந்து பல டிரைஅரைல்மெத்தில் வகைச் சேர்மங்கள் தயாரிக்கப்பட்டன.

ஹெக்ஸாஃபீனைல் ஈத்தேன் பிரிகை அடைந்து இரண்டு தனி உறுப்புகளை உண்டாக்குகிறது என்ற கருத்தை, மூலக்கூறு எடை நிர்ணயிப்புச் சோதனைகளைச் செய்து உறுதிப்படுத்தப் பட்டுள்ளது.

டிரை அரைல் மெத்தில் வகை சேர்மங்களைத் தயாரித்தல்

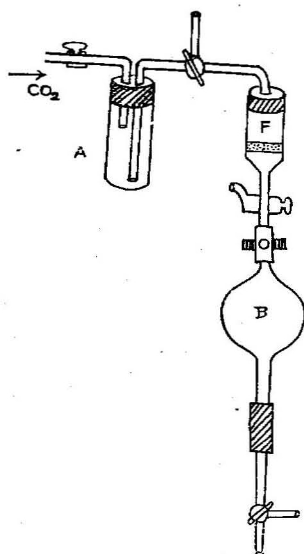
1. கோம்பர்க் முறை (Gomberg's method)



$$(\text{அரைல்})_3\ C.Cl + \text{உலோகம்} \rightarrow (\text{அரைல்})_3C^{\cdot} + \text{உலோகக் குளோரைடு}$$

டிரை அரைல் மெத்தில் தனி உறுப்புகளைத் தயாரிக்க Mg, Zn, Cu, Hg ஆகிய உலோகங்கள் பெரிதும் பயனாகின்றன. இவைகளுள் சில்வரும், மெர்க்குரியும் மேற்கண்ட வினைக்கு மிகவும் தகுந்தவைகளாக உள்ளன.

எடுத்துக் கொள்ளப்படும் பொருளைக் கரைக்க ஈத்தர், பென்சீன், பெட்ரோல், CS_2, எத்தில்அசிட்டேட் போன்ற பல கரைப்பான்களைப் பயன்படுத்தலாம். ஆனால், பயன்படுத்தப்படும் கரைப்பான் ஈரம் இல்லாமலும் கரைந்த O_2 அல்லது அமிலங்கள் ஆகியவற்றைப் பெற்றில்லாமலும் இருக்கவேண்டும். ஒளியினால் பல தனி உறுப்புகள் சிதைந்து விடுகின்றன. எனவே முடிந்த அளவிற்கு ஒளிபடாமல் பார்த்துக்கொள்ள வேண்டும்.



படம் 7

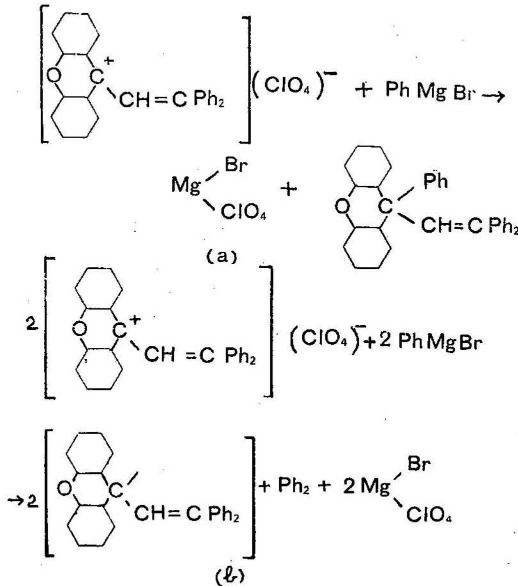
கோம்பர்க் முறையில் டிரை அரைல் மெத்தில் உறுப்புகளைத் தயாரிக்க படத்தில் காட்டியுள்ளது போன்ற கருவியைப் பயன்படுத்தலாம்.

ஒரு ஹாலைடின் கரைசலையும், Ag தூளையும் குழாய் Aயில் கலக்கலாம் குழாய் A முழுவதும் கரைசல் நிரம்பி இருக்கும். வினை முடிந்ததும் குழாய்

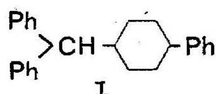
Aயினுள் CO_2ஐ செலுத்தி குமிழ் Bக்குள் இறங்கும்படி செய்யலாம். திரவம் Aயிலிருந்து, Bக்குச் செல்லும்போது F என்ற வடிபடுகையினுல் வடிக்கப்படுகிறது. இப்போது Bயில் உள்ள கரைசலே CO_2 சூழ்நிலையில் ஆவியாக்கி, விளைபொருளேப் பெறலாம்.

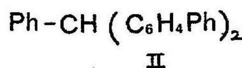
2. கிரிக்னர்டு கரணியைப் (Grignard reagent) பயன்படுத்தல்

கிரிக்னர்டு கரணி அல்லது உலோக ஆல்கைலே கொண்டு, ஹாலஜன் அணு அல்லது ஒரு கார்போனியம் உப்பின் அமில உறுப்பை நீக்கி, தனி உறுப்பைப் பெறலாம். சாதாரணமாக நிலையான ஹைட்ரோகார்பன்கள் உண்டாகின்றன. ஆனுல் சிற்சில சமயங்களில் தனி உறுப்பும் உண்டாகிறது. இவ் வினையில், விளையும் கரைசல்கள் நிறத்துடன் காணப்படுகின்றன. விளைந்த கரைசல்களே காற்றுபடும்படி வைக்கும்போது பெராக்ஸைடு உண்டாகிறது. இவை, வினையின் போது தனி உறுப்பும் உண்டாகிறது என்ற கருத்தை வலுப்படுத்துகின்றன. சான்ருக, ஸேன்த்தீன் வகைச் சேர்மங்கள் ஃபீனைல் மக்னீசியம் புரோமைடுடன் வினைபடும்போது இருவகை வினைகள் நிகழ்கின்றன. அவை :

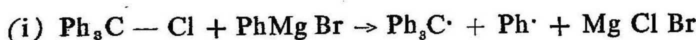


டிரைஃபீனைல் மெத்தில் குளோரைடுக்கும் ஃபீனைல் மக்னீசியம் புரோமைடுக்கும் இடையே நிகழும் வினை சிக்கலான வினையாகும். ஏனெனில் டெட்ராஃபீனைல் மீத்தேன், (II) என பல வினைபொருள்கள் உண்டாகின்றன.

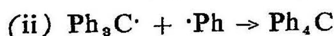




கிரிக்னார்டு கரணிகள் ஹாலைடுகளுடன் வினைபடுவதை பின் வருமாறு இருபடிகளில் நிகழ்வதாகக் காட்டலாம்.



$$\text{(i) } Ph_3C - Cl + PhMgBr \rightarrow Ph_3C^{\cdot} + Ph^{\cdot} + MgClBr$$



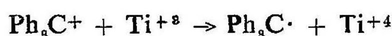
$$\text{(ii) } Ph_3C^{\cdot} + {}^{\cdot}Ph \rightarrow Ph_4C$$

மேற்கண்ட வினையில் டிரைஃபீனைல் மீத்தேன் உண்டாவதை இவ்வினை வழிமுறை விளக்குவதாக உள்ளது.

டிரைஃபீனைல் மெத்தில் குளோரைடும், அதைச்சார்ந்த சேர்மங்களும் உலர்ந்த ஈத்தரில் Mg உலோகத்துடன் வினைபுரிந்து $Ph_3C - Mg$ ஹாலஜன் வகை கிரிக்னார்டு கரணிகளை உண்டாக்குகிறது. இவ்வகை கிரிக்னார்டு கரணிகளின் கரைசல்கள், எடுத்துக்கொண்ட ஹாலைடின் வேறொரு மூலக்கூறுடன் மிக வேகமாக வினைபட்டு ஹெக்ஸாஃபீனைல்ஈத்தேனையும், ஓரளவிற்கு டிரைஃபீனைல் மெத்தில் உறுப்பையும் உண்டாக்குகின்றன.

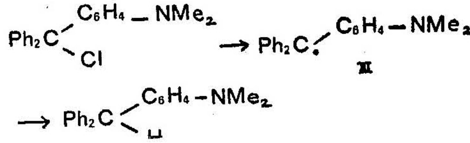
3. ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கக் கரணிகளைப் பயன்படுத்தல்

அடர் HCl அல்லது H_2SO_4 அமிலத்தில் கரைக்கப்பட்ட டிரை அரைல் மெத்தில் குளோரைடுகள் அல்லது டிரை அரைல் கார்பினால்களின் (carbinols) கரைசல்களை ஒடுக்கமடையச் செய்தும் தனி உறுப்புகளைப் பெறலாம். ஒடுக்கமடையச் செய்வதற்காக, வனேடஸ் குளோரைடு, டைட்டனஸ் குளோரைடு, குரோமஸ் குளோரைடு போன்ற தீவிர ஒடுக்க கரணிகளைப் பயன்படுத்தலாம்.



$$Ph_3C^{+} + Ti^{+3} \rightarrow Ph_3C^{\cdot} + Ti^{+4}$$

வினைகளை மந்தவாயு சூழ்நிலையில் செயல்படுத்த வேண்டும். இம்முறையில் டிரைஃபீனைல் மீத்தேன் சாயங்களின் வீரிய அமிலக் கரைசல்கள் ஒடுக்கமடைவதால், தனி உறுப்புகள் (III) இடைநிலைப் பொருள்களாக உண்டாகின்றன என்பதை கானன்ட் (Conant), பிக்லோவ் (Bigeloue) என்பவர்கள் காட்டியுள்ளனர்.



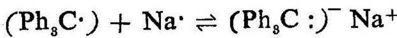
இடைநிலை தனி உறுப்புகள் மிகுந்த நிறமுடையவைகளாக உள்ளன; பெராக்ஸைடுகளையும், கார உலோக பெறுதிகளையும் உண்டாக்குகின்றன.

டிரைஅரைல்மெத்தில் உறுப்புகளின் வினைகள்

1. கார உலோகங்கள் சேர்தல்

டிரைஃபினைல் மெத்தில் கரைசல்கள் Na, K உலோகங்களுடன் வினைபட்டு சோடியம் டிரைஃபினைல் மெத்தில், Ph_3CNa பொட்டாசியம் டிரைஃபினைல் மெத்தில் ஆகிய சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன. இவை செங்கல் சிவப்பு நிறமுடைய திண்மப் பொருள்களாக உள்ளன. இவற்றின் கரைசல்கள் மின்சாரத்தைக் கடத்துகின்றன. எனவே இவற்றின் கரைசல்கள் Ph_3C^- எதிர் மின்னேற்றமுடைய நேர் அயனியை (anion) பெற்றிருக்க வேண்டும்.

டிரைஃபினைல் மெத்தில் உறுப்பும் சோடியமும் வினைபுரிவது ஒரு மீள் வினையாகும்.

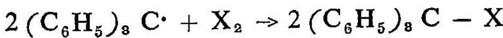


$$(Ph_3C\cdot) + Na\cdot \rightleftharpoons (Ph_3C:)^- Na^+$$

சோடியம் டிரைஃபினைல் மெத்தில் சேர்மத்தினுடைய ஈத்தர் கரைசலை, மெர்க்குரியுடன் சேர்த்துக் குலுக்கும்போது சிறிது சோடியம் இரசக்கலவை உண்டாகிறது. இது மேற்கண்ட வினை, மீள்வினை என்ற கருத்தை வலியுறுத்துகிறது.

2. ஹாலஜன்கள் சேர்தல்

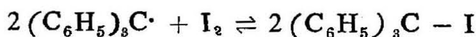
டிரை அரைல்மெத்தில் உறுப்புகள் ஹாலஜன்களுடன் தீவிரமாக வினைபட்டு ஹாலைடுகளைத் தருகின்றன.



$$2\,(C_6H_5)_3\,C\cdot + X_2 \rightarrow 2\,(C_6H_5)_3\,C - X$$

டிரைஃபினைல் ஹாலைடுகள் திண்ம நிலையில் உள்ளபோது நிறமற்றிருந்தாலும் அயனியாக்கும் கரைப்பான்களில் கரைந்து மஞ்சள் நிற கார்போனியம் எதிர் அயனியை நேர்மின்னேற்றமுடைய (cation) $(C_6H_5)_3C^+$ உண்டாக்குகின்றன.

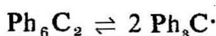
அயோடின் டிரைஃபீனைல் மெத்தில் உறுப்புடன் வினைபடுவது மீள்வினையாக உள்ளது. ஏனெனில் கரைப்பான்களில் கூட 20 — 40% வரை பிரிகை அடைகிறது.



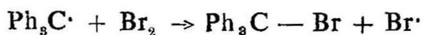
$$2(C_6H_5)_3C\cdot + I_2 \rightleftharpoons 2(C_6H_5)_3C - I$$

அயோடின், பிரிகை அடையாத ஹெக்ஸாஃபீனைல் ஈத்தேனுடன் வினைபடுவதாக இல்லை; ஆனால் டிரைஃபீனைல் மெத்தில் உறுப்புடன் எளிதில் வினைபடுகிறது. இவ்வினைக்குத் தேவைப்படும், கிளர்வுறு ஆற்றல் மிகமிகக் குறைவாகவே (சிறிதுகூட இல்லாமல்) காணப்படுகிறது.

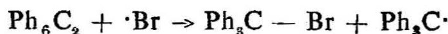
அயோடினை போலல்லாமல், புரோமின் கரைசல்கள் ஹெக்ஸாஃபீனைல் ஈத்தேனுடன் உடனடியாக வினைபுரிகின்றன. இருப்பினும் கீழ்க்கண்டவாறு வேகமான ஒரு சங்கிலித் தொடர் வினை நிகழலாம் எனக் கருதப்படுகிறது.



$$Ph_6C_2 \rightleftharpoons 2\,Ph_3C\cdot$$



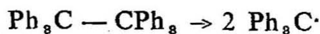
$$Ph_3C\cdot + Br_2 \rightarrow Ph_3C - Br + Br\cdot$$



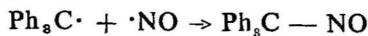
$$Ph_6C_2 + \cdot Br \rightarrow Ph_3C - Br + Ph_3C\cdot$$

3. நைட்ரிக் ஆக்ஸைடும் நைட்ரஜன் பெராக்ஸைடும் சேர்தல்

நைட்ரிக் ஆக்ஸைடை டிரைஃபீனைல் மெத்தில் கரைசல்களினுள் செலுத்தினால் நீலம் கலந்த பச்சைநிற நைட்ரஸோ-டிரைஃபீனைல் மீத்தேன் $Ph_3C - NO$ உண்டாகிறது. இது வேகமாக பலபடி அடைந்து ஒரு நிறமற்ற பொருளைத் தருகிறது. இந்நிறமற்ற பொருள் $(Ph_3C - NO)_2$ ஆக இருக்கலாம் எனக்கருதப்படுகிறது. வினை நிகழ்வதை பின்வருமாறு காட்டலாம் :



$$Ph_3C - CPh_3 \rightarrow 2\,Ph_3C\cdot$$



$$Ph_3C\cdot + \cdot NO \rightarrow Ph_3C - NO$$

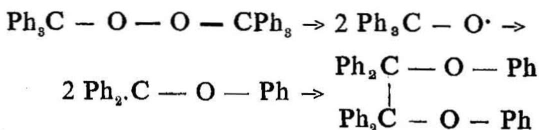
நைட்ரஜன் பெராக்ஸைடும், டிரைஃபீனைல் மெத்திலுடன் கூடுதலில் ஈடுபடுகிறது. விளையும் பொருள் $Ph_3C - NO_2$ என்ற நைட்ரோ சேர்மமும் $Ph_3C - O - NO$ என்ற நைட்ரைட் சேர்மமும் கலந்த கலவையாக உள்ளது.

4. ஆக்ஸிஜன் சேர்தல்

ஆக்ஸிஜன் டிரைஃபீனைல் மெதில் உறுப்பைக் கொண்டுள்ள கரைசல்களுடன் வினைபுரிந்து நிறமற்ற பெராக்ஸைடை,

$Ph_3C - O - O - CPh_3$ உண்டாக்குகிறது. இந்த பெராக்ஸைடைச் சூடு செய்தால் மூலக்கூறு அமைப்பு மாற்றம் (molecular rearrangement) அடைந்து டெட்ராஃபினைல் — டைஃபினொக்ஸிஈத்தேன் என்ற சேர்மத்தை வழங்குகிறது. இச் சேர்மம் பினக்காலின் ஃபினைல் ஈத்தராகும்.

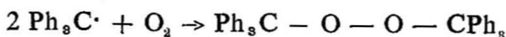
இம்மாற்றம் நிகழ்வதை பின்வருமாறு காட்டலாம் :



$$Ph_3C - O - O - CPh_3 \rightarrow 2\, Ph_3C - O^{\cdot} \rightarrow$$

$$2\, Ph_2C - O - Ph \rightarrow \begin{array}{l} Ph_2C - O - Ph \\ \quad | \\ Ph_2C - O - Ph \end{array}$$

டிரைஃபினைல் மெத்தில், ஆக்ஸிஜனுடன் வினைபடுவதை மும் மூலக்கூறு சமன்பாட்டைக் கொண்டு பின்வருமாறு காட்டலாம்.

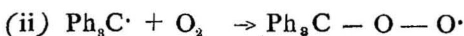


$$2\, Ph_3C^{\cdot} + O_2 \rightarrow Ph_3C - O - O - CPh_3$$

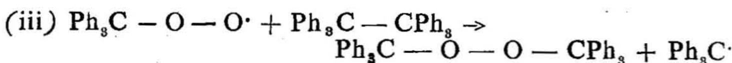
ஆனால், உண்மையில் வினைவழி மிகவும் சிக்கலானதாகும் ஹெக்ஸா ஃபினைல்ஈத்தேன் கரைசல்கள் நைட்ரிக் ஆக்ஸைடை உறிஞ்சுவதை விட, ஆக்ஸிஜனை மிகவேகமாக உறிஞ்சுகின்றன. வினையில் முதலில் தோன்றும் விளைபொருள் வீரியமான பெராக்ஸைடு உறுப்பாகும். $(Ph_3C - O - O^{\cdot})$ இவ்வுறுப்பு பிரிகையடையாத ஹெக்ஸாஃபினைல் ஈத்தேனைத் தாக்குகிறது. அதனால் நிகழும் சங்கிலித் தொடர்வினை பின்வருமாறு :



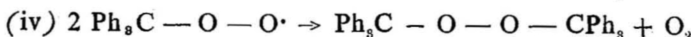
(i) $Ph_3C - C\,Ph_3 \rightarrow 2\, Ph_3C^{\cdot}$



(ii) $Ph_3C^{\cdot} + O_2 \rightarrow Ph_3C - O - O^{\cdot}$



(iii) $Ph_3C - O - O^{\cdot} + Ph_3C - CPh_3 \rightarrow Ph_3C - O - O - CPh_3 + Ph_3C^{\cdot}$



(iv) $2\, Ph_3C - O - O^{\cdot} \rightarrow Ph_3C - O - O - CPh_3 + O_2$

பென்டாஃபினைல் ஈத்தேன், ஹெக்ஸாஃபினைல் ஈத்தேனைப் போலவே 100°C வெப்பநிலையில் ஆக்ஸிஜனுடன் வினைபடுகின்றது. ஆனால் பென்டாஃபினைல் ஈத்தேன் ஆக்ஸிஜனுடன் வினைபடுவதற்கு அதிக கிளர்வுறு ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது.

பெராக்ஸைடு உறுப்பு, ஆல்டிகைடுகள் ஒலிஃபீன்கள் ஆகியவற்றை சுய ஆக்ஸிஜனேற்றம் (auto-oxidation) அடையச் செய்வதற்கு மிகவும் சிறந்த வினைவேக மாற்றியாகச் செயல்படுகிறது.

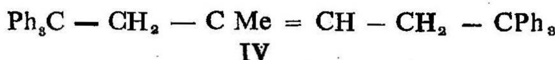
இதை நிரூபித்துக் காட்டியவர்கள் சைஸ்லரும் (Ziegler). அவரைச் சார்ந்தவர்களும் ஆவர். சான்ருக, ஒரு டிரைஃபினைல் மெத்தில் மூலக்கூறு 40 மூலக்கூறுகள் அனிசால்டிஹைடு அல்லது 50 மூலக்கூறுகள் இன்டீன் அல்லது 2000–5000 மூலக்கூறுகள் டைமெத்தில் பென்சோஃபுல்வீன் சேர்மத்தை ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச்செய்வதற்குப் போதுமானதாக உள்ளது.

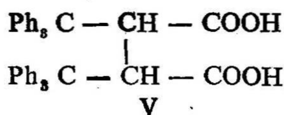
5. வேறு சேர்க்கை வினைகள்

டிரைஃபினைல் மெத்தில், p-பென்சோக்யுனேன் சேர்மத்துடன் வினைபட்டு ஹைட்ரோக் யுனேனின் டை-டிரைஃபினைல் மெத்தில் ஈத்தர் என்ற சேர்மத்தை உண்டாக்குகிறது. இவ்வினை டிரைஃபினைல் மெத்தில் ஆக்ஸிஜனுடன் வினைபடுவதை ஒத்துக் காணப் படுகிறது.

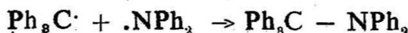


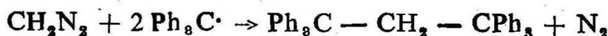
பல ஒலிஃபினிக் சேர்மங்கள், அவற்றின் இரட்டைப் பிணைப்புகளில் இரு டிரைஃபினைல் மெத்தில் உறுப்புகளைச் சேர்த்துக் கொள்கின்றன. சான்ருக, ஐசோபிரின் (isoprene) சேர்மம் IV ஐயும், மலியிக் (maleic) அமிலம், சேர்மம் Vஐயும் உண்டாக்கு கின்றன.





டிரைஃபினைல்மெத்தில் உறுப்பில் வேறு சில தனி உறுப்பு களுடன் உடனடியாக வினைபடுகிறது. சில சான்றுகள் :

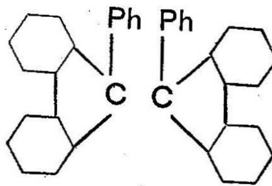




டிரைஃபினைல்மெத்தில் டயசோமீத்தேனுடன் வினைபடுவதை, டிரைஃபினைல் மெத்தில் உறுப்புக்கும் மெத்திலின் டை உறுப் புக்கும் (diradical) இடையே நிகழும் கூட்டுவினை என்று கூறலாம்.

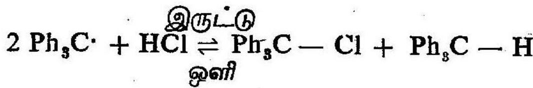
6. ஒளிவேதிச் சிதைவும், சமவிகிதச் சிதைவும்
(Photo-chemical Decomposition and Disproportionation)

கோம்பர்க், கோன் (Cone) என்பவர்கள் 1904ம் ஆண்டில், மஞ்சள்நிற டிரைஃபினைல்மெத்தில் கரைசல்கள், ஒளிபடும்போது நிறமற்றுவிடுகின்றன என்பதைக் கண்டறிந்தனர். ஒளியினால் நிகழ்ந்த இம்மாற்றத்தினால் உண்டான விளைபொருள் டிரைஃபினைல் மீத்தேன் எனவும் அறிந்தனர். ஸ்கிமிட்லின் (Schmidlin) மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்களால் காட்டப்பட்ட வேறு விளைபொருள் டைஃபினைல்-பிஸ்-டைஃபெனிலின்-ஈத்தேன் ஆகும்.



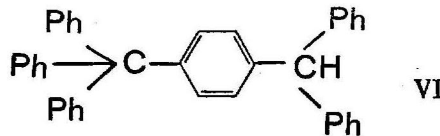
இவ்விளைபொருளும் ஹெக்ஸாஃபினைல் ஈத்தேனைப் போலவே தனி உறுப்புகளாக பிரிகை அடைகிறது; ஆனால் இது ஹெக்ஸாஃபினைல் ஈத்தேனைப் போலல்லாது ஓரளவிற்குத்தான் பிரிகை அடைகிறது. ஹெக்ஸாஃபினைல் ஈத்தேன், பென்சீன், ஹெக்சேன், CCl_4 போன்ற கரைப்பான்களில் பிரிகையடைந்து நடுநிலை உறுப்புகளை (neutral radicals) உண்டாக்குகிறது. மேற்கண்ட ஒளிவேதிச்சிதைவு, ஹெக்ஸாஃபினைல் ஈத்தேன் இத்தகைய கரைப்பான்களில் கரைந்துள்ள போதுமட்டும்தான் நிகழ்கிறது என்பது குறிப்பிடத்தக்கதாகும்.

ஹெக்ஸாஃபினைல் ஈத்தேன் ஒளிவேதிச்சிதைவு அடைவது, விகிதச் சிதைவேயாகும். விகிதச் சிதைவில், ஒரு டிரைஃபினைல் மெத்தில் உறுப்பு அழிவு அடைவதால் வேறொரு டிரைஃபினைல் மெத்தில் உறுப்பு டிரைஃபினைல்மீத்தேனாக ஹைட்ரஜனேற்றம் அடைகிறது; அதாவது மூலக்கூறுகள் இடைப்பட்ட ஹைட்ரஜனேற்றம் நிகழ்கிறது. இதுபோன்ற பல ஒத்த வினைகள், டிரைஃபினைல்மெத்தில் உறுப்புக்கும் வீரிய ஹைட்ரஜன் அணுக்களைக்கொண்ட சேர்மங்களுக்கும் இடையே நிகழ்கிறது. சான்றாக உலர்ந்த ஹைட்ரஜன் குளோரைடு டிரைஃபினைல் மெத்தில் கரைசல்களுடன் வினைப்பட்டு $Ph_3C - Cl$, $Ph_3C - H$ ஆகிய இரண்டும் கலந்த கலவையை உண்டாக்குகிறது.

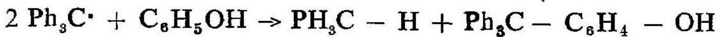


இவ்வினையின் சமநிலை, ஒளியினால் பாதிக்கப்படுவதை நோக்குக.

மேற்கண்ட துவக்கப் பொருள்கள் மேலும் வினைபுரிவதால் ஹைட்ரோகார்பன் VI உண்டாகிறது, என்பதை வுல்மேன் (Ullman), பார்ஸம் (Borsam) என்பவர்கள் கண்டறிந்தனர். இப் பொருள் உண்டாவது அரோமேட்டிக் வளையத்தில் Ph_3C — தொகுதி பதிலீடு அடைவதால் நிகழ்கிறது.

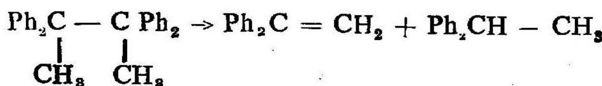


இதுபோன்ற பதிலீட்டை, ஃபீனால்போன்ற வீரிய அரோமேட்டிக் சேர்மத்தில் எளிதில் நடைபெறும்படிச் செய்யலாம்; ஃபீனால் சேர்மத்தில் டிரைஃபீனைல்மெத்தில் உறுப்பைக்கொண்டு நேரடியாக பதிலீடு நிகழும்படி செய்யலாம்.



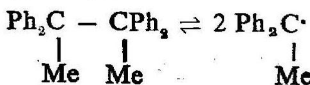
இத்தகைய சமவிகிதச்சிதைவு வினைகள் டிரைஃபீனைல் மெத்தில் உறுப்பின் மிகவும் சிக்கலான அரைல் பெறுதிகளுடன் எளிதில் நிகழ்வதில்லை.

டெட்ராஃபீனைல்டைஆல்கைல்ஈத்தேன் வகைச் சேர்மங்கள் சமவிகிதச் சிதைவு அடையும் வழிமுறையை சைஸ்லர் மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்கள் ஆய்ந்து அறிந்து உள்ளனர். இவ்வகைச் சேர்மம் தானாகச் சிதையும்போது பூரிதஹைட்ரோகார்பனும், அபூரித ஹைட்ரோகார்பனும் கலந்த கலவை உண்டாகிறது.

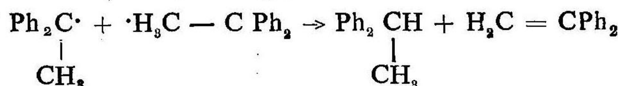


சமவிகிதச் சிதைவின் வினைவழிமுறை பின்வருமாறு :

(a) மீளும் பிரிகை



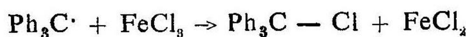
(b) மீளும் பிரிகையைத் தொடர்ந்து, இரு உறுப்புகளிடையே H-மாற்றம் நிகழ்தல்



$$Ph_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}\cdot + \cdot H_2C - CPh_2 \rightarrow Ph_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} + H_2C = CPh_2$$

7. டிரைஃபினைல்மெத்தில் உறுப்பால் ஒடுக்கம் நிகழ்தல்

டிரைஃபினைல்மெத்தில் உறுப்பு வேறு மூலக்கூறுகளிலிருந்து ஹைட்ரஜனை எளிதில் பிரித்து எடுத்து ஈர்த்துக் கொள்கிறது எனப்பார்த்தோம். எனவே டிரைஃபினைல்மெத்தில் ஒரு சிறந்த ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கியாகவும் செயல்படுகிறது. சான்றாக, டிரைஃபினைல்மெத்தில்ஃபெரிக் உப்புக்களை ஃபெரஸ் உப்புகளாக ஒடுக்கம் அடையச் செய்கிறது.



$$Ph_3C\cdot + FeCl_3 \rightarrow Ph_3C - Cl + FeCl_2$$

ஃபெரிக்குளோரைடையும், பொட்டாசியம் ஃபெரிசயனைடையும் கொண்ட ஒரு கரைசலை, தனி உறுப்புகளாக பிரிகையடையும் தன்மையுடைய ஒரு பொருளுடன் கலந்தால், ஃபெரிக் உப்பு, ஃபெரஸ் உப்பாக ஒடுக்கம் அடைகிறது; அதனால் நீலநிற வீழ்படிவு உண்டாகிறது. கரிம மூலக்கூறுகள் தனி உறுப்புகளாக எந்த வேக வீதத்தில் பிரிகை அடைகிறது என்பதை நிர்ணயிக்க, இதுபோன்ற நிற வினைகள் பயனாகின்றன.

மூலக்கூறு பிரிகையும் நிலைப்புத்தன்மையும் (Molecular Dissociation and the Stability of Free Radicals)

ஹெக்ஸாஅரைல்ஈத்தேனைக் கரைப்பானில் கரைத்தால், அது பிரிகை அடைந்து டிரை அரைல் மெத்தில் தனி உறுப்புகளை உண்டாக்குகிறது என முன் பகுதியில் கண்டோம். ஹெக்ஸா அரைல் ஈத்தேன் சேர்மங்கள் பிரிகையடைவது வெப்பநிலை, கரைப்பானின் இயல்பு, கரைசலின் அடர்த்தி, அரைல் தொகுதிகளின் ஆகியவற்றைப் பொறுத்துக் காணப்படுகிறது.

ஹெக்ஸாஃபினைல் ஈத்தேன் பிரிகை அடைவது வெப்பநிலை உயரும்போது அதிகரிக்கிறது. சான்றாக 0·07% ஹெக்ஸாஃபினைல் ஈத்தேனின் பென்சீன் கரைசல் 13°Cல் 18% டிரைஃபினைல் மெத்தில் உறுப்பையும், 30°Cல் 30%ஐயும் 43°Cல் 42%ஐயும் பெற்றிருக்கிறது.

கரைப்பான்களுக்குத் தகுந்தாற்போல் ஹெக்ஸாஅரைல் ஈத்தேன் சேர்மங்களின் பிரிகை எண் (dissociation constant) மாறுபட்டு காணப்படுகிறது. சான்ருக, 20°Cல் ஹெக்ஸாஃபீனல் ஈத்தேனின் பிரிகை எண்,

பென்சீனில்	—	41×10^{-4}
கார்பன் டைசல்பைடில்	—	$19{\cdot}2 \times 10^{-4}$
குளோரபாரமில்	—	$6{\cdot}9 \times 10^{-4}$
அசிட்டோனில்	—	$1{\cdot}7 \times 10^{-4}$

ஹெக்ஸாஃபீனல்ஈத்தேன் பிரிகை அடைவது கரைசலின் அடர்த்தியைப் பொறுத்தும் மாறுபடுகிறது. கரைசலில் கரைப்பானின் அளவு அதிகரிக்கும் போது ஹெக்ஸாஃபீனல் ஈத்தேன் பிரிகை அடைவதும் அதிகரிக்கிறது. கரைசல் நீர்த்ததாகும் போது, ஹெக்ஸாஃபீனல் ஈத்தேனின் பிரிகை அடையும் தன்மை அதிகரித்து அதனுல் அதிக எண்ணிக்கையில் டிரைஃபீனல் மெத்தில் உறுப்புகள் உண்டாகின்றன. எனவே கரைசல் ஆழ்ந்த நிறத்தைப் பெறுகிறது. பின்வரும் அட்டவணை கரைசல் நீர்த்த நிலையைப் பெறும்போது பிரிகை அதிகமாகிறது என்பதை விளக்கும் :

லிட்டரில் கன அளவு	12·5	8·85	25,700
பிரிகையின் சதவீதம்	3·6	9·6	77·5

ஹெக்ஸாஃபீனல் ஈத்தேனில், ஃபீனல் தொகுதிகளை ஒவ்வொன்ருக டைஃபீனல் தொகுதிகளினுல் ($C_6H_5-C_6H_4$—) பதிலீடு அடையச் செய்தால், சேர்மத்தின் பிரிகையடையும் அளவு அதிகரிக்கிறது. பொதுவாக R_3C — CR_3 அமைப்பு கொண்ட மூலக்கூறுகளில் அரைல் தொகுதிகளைப் பதிலீடு அடையச்செய்து, அவை அதிகரிக்க, அதிகரிக்க தனி உறுப்புகளாக (R_3C.) பிரிகை அடையும் வீதமும் அதிகரிக்கிறது. இது பற்றி மேலும் விளக்கமாக பின்வரும் பகுதியில் விவரித்துள்ளோம்.

ஹெக்ஸாஅரைல்ஈத்தேன்களின் பிரிகை எண்ணைக் (dissociation constant) கண்டறிய பல முறைகள் பயனுகின்றன. ஹெக்ஸாஅரைல்ஈத்தேன்களின் பிரிகையினுல் உண்டாகும் தனி

உறுப்புகளின் அடர்வுகளை நிர்ணயிப்பதன் மூலம், பிரிகை எண்ணைக் கண்டறியலாம். அதற்காக (i) மூலக்கூறு எடைமுறை, (ii) நிற அளவியல் முறை (colorimetric measurements), (iii) காந்த ஏற்புத்திறன் அளவியல் முறை, (iv) எலக்ட்ரான்-சுழற்சி ஒத்த அதிர்வு நிற நிரல் அளவியல் முறை (esr அல்லது பாராகாந்த உடன் இசைவு) என பல முறைகள் பயனுகின்றன. ஒவ்வொரு முறையும் சில குறைபாடுகளுடன் இணைந்தே காணப் படுகின்றது. தனி உறுப்பு அடர்வுகளைக் கண்டறிந்து அதைக் கொண்டு பிரிகை எண்களைக் கண்டறிய மிகவும் தகுந்த முறை யாக இருப்பது esr முறையே. கரைசல்களின் காந்த ஏற்புத்திறனை அளந்து அறிவது, ஒருபொருள் எந்த அளவிற்கு பிரிகை அடைந்து தனி உறுப்புகளை உண்டாக்குகிறது என்பதை நேரடியாக நிர்ணயிக்க உதவுகிறது. மேலும் பிரிகையடையும் போது, நடுநிலை உறுப்புகள் உண்டாகின்றனவா அல்லது அயனிகள் உண்டாகின்றனவா என்பதை ஐயமில்லாமல் அறிந்துகொள்ள உதவுவது இம்முறை ஒன்றே.

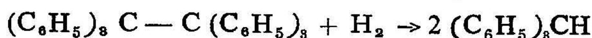
ஈத்தேன் சேர்மத்தைவிட ஹெக்ஸாஅரைல் ஈத்தேன் சேர்மங்கள் எளிதில் பிரிகை அடைவதை விளக்க இரு கொள்கைகள் உள்ளன. அவை கொள்ளிடத்தடை (steric hindrance), உடன் இசைவு (resonance) என்பவையாகும். ஈத்தேனில் உள்ள C — C பிணைப்பைவிட ஹெக்ஸாஃபினைல்ஈத்தேனில் உள்ள C — C பிணைப்பு வலுக்குறைந்ததாக இருப்பதால், அது பிளவுற்று டிரைஃபினைல் மெத்தில் உறுப்புகளை உண்டாக்குகிறது என கோம்பர்க் கருதினுர். ஈத்தேன் போன்ற சேர்மத்தில் C — C பிணைப்பைப் பிளக்கத் தேவைபடும் ஆற்றல் சுமாராக 85 கி. கலோரிகள் ஆகும். ஆனுல் ஹெக்ஸாஃபினைல் ஈத்தேனில் உள்ள C — C பிணைப்பைப் பிளக்கத் தேவைப்படும் ஆற்றல் 10 கி. கலோரிகளே. எனவே, ஹெக்ஸாஃபினைல் ஈத்தேனில் C — C பிணைப்பு வலுக்குறைந்ததாக இருக்க வேண்டுமென அறிகிறோம். இங்ஙனம் ஹெக்ஸாஃபினைல்ஈத்தேனில் C — C பிணைப்பு வலுக் குறைவாக இருப்பதற்குக் காரணம் என்ன? இதை விளக்கவே மேற்குறிப்பிட்ட இரு கொள்கைகள் வகுக்கப்பட்டன.

ஹெக்ஸாஃபினைல்ஈத்தேனில் நெருக்கம் மிகுதி காரணமாக கொள்ளிடத்தடை ஏற்படுகிறது. அதனுல் இம்மூலக்கூறு தடையினின்று விடுபட, பிரிகையடைந்து உடன் இசைவுக்குத் தேவையான ஒரேதள அமைப்பை உடைய டிரைஃபினைல் மெத்தில் உறுப்பைத் தருகிறது. சாதாரணமாக கரிமச் சேர்மங்களில் C — C பிணைப்பு நீளம் 1·54A; இதற்கு மாருக ஹெக்ஸா ஃபினைல் ஈத்தேனில் C — C பிணைப்பு நீளம் 1·58A ஆக உள்ளது.

எனவே பருத்த ஃபீனைல் தொகுதிகளின் கொள்ளிடத்தடையால் C — C பிணைப்பு நீண்டிருக்க வேண்டும் என்றும், நிட்சியினால் பிணைப்பு மெலிந்து வலுக்குறைந்த நிலையை அடைகிறது என்றும், அதனால் எளிதில் பிரிகை (ஈத்தேனுடன் ஒப்பிடும் போது) நிகழ்கின்றது என்றும் அறிகிறோம். நாப்தைல் தொகுதிகளைக் கொண்டுள்ள C — C பிணைப்பு ஃபீனைல் தொகுதிகளைக் கொண்டுள்ள C — C பிணைப்பைவிட எளிதில் பிரிகைக்கு உட்படுவது மேற்கண்ட கருத்தை மேலும் வலியுறுத்துவதாக அமைந்துள்ளது. கீழ்க்கண்ட அட்டவணை, பதிலீடு அடையும் தொகுதிகளின் பருமன் அதிகரித்தல் எங்ஙனம் பிரிகை வீதத்தைப் பாதிக்கிறது என்பதைக் காட்டுகிறது.

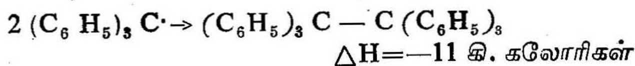
சேர்மங்கள்	கரைசலில் தனி உறுப்புகளின் சதவிகிதம்
$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$	10
$(C_6H_5)_2(H_5C_6-H_4C_6)C-C(C_6H_4-C_6H_5)(C_6H_5)_2$	15
$(C_6H_5-C_6H_4)_3C-C(C_6H_4-C_6H_5)_3$	100

இனி, இதுவரை விவரித்த கொள்கையை மேலும் விளக்க, மெத்தில் உறுப்பை நியமமாக எடுத்துக்கொண்டு, அதனை டிரைஃபீனைல் மெத்தில் உறுப்புடன் ஒப்பிட்டுப் பார்ப்போம். பென்ட் (Bent) மற்றும் கட்பெர்ட்சன் (Cuthbertson) என்பவர்கள், ஹெக்ஸாஃபீனைல்ஈத்தேன் ஹைட்ரஜனால் பகுப்பு (hydrogenolysis) அடைவது 35கி. கலோரிகள்/மோல் அளவிற்கு வெப்பம் வெளிவிடல் வினையாக உள்ளது என கண்டறிந்துள்ளனர். இந்த வெப்ப வேதிச் சமன்பாட்டை

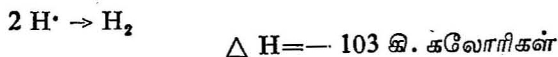


$$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3 + H_2 \rightarrow 2\,(C_6H_5)_3CH$$

$\Delta H = -35$ கி. கலோரிகள் டிரைஃபீனைல் மெத்தில் உறுப்புகளும், H அணுக்களும் இருபடியடைதலை காட்டும் சமன்பாடுகளுடன்

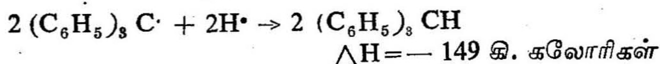


$$2\,(C_6H_5)_3\,C\cdot \rightarrow (C_6H_5)_3\,C - C\,(C_6H_5)_3$$
$\Delta H = -11$ கி. கலோரிகள்

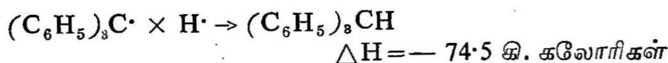


$$2\,H\cdot \rightarrow H_2$$
$\Delta H = -103$ கி. கலோரிகள்

கூட்ட கிடைப்பது,



$$2\,(C_6H_5)_3\,C\cdot + 2H\cdot \rightarrow 2\,(C_6H_5)_3\,CH$$
$\Delta H = -149$ கி. கலோரிகள்



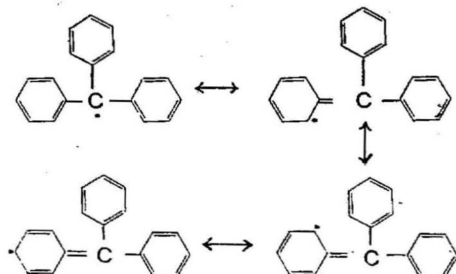
$$(C_6H_5)_3C\cdot \times H\cdot \rightarrow (C_6H_5)_3CH$$
$\Delta H = -74{\cdot}5$ கி. கலோரிகள்

ஆகவே, மூவிணைய கார்பன்-ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு பிளவு அடைய தேவைப்படும் ஆற்றல் 74·5 கி. கலோரிகள்/மோல் ஆகும். இது மீத்தேனில் ($CH_3 - H$) இருந்து மெத்தில் உறுப்பு உண்டாகத் தேவைப்படும் பிணைப்பு பிளவு ஆற்றலைவிட (102 கி. கலோரிகள்) 27·5 கி. கலோரிகள் குறைவானதாகும். எனவே $H_3C - H$ பிணைப்பைவிட $(C_6H_5)_3C - H$ பிணைப்பு எளிதில் பிளவு அடைகிறது என அறிகிறோம். மேலும், டிரைஃபினைல் மெத்தில் உறுப்புகள் இருபடி அடைதலின் போது வெளிப்படும் வெப்பம் (11 கி. கலோரிகள்) மெத்தில் உறுப்புகள் இருபடி அடைதலின்போது வெளிப்படும் வெப்பத்தைவிட 72 கி. கலோரிகள் குறைவாக உள்ளது. 72 கி. கலோரிகளில் பெரும் பான்மை வெப்பம் (55 கி. கலோரிகள்) இரு டிரைஃபினைல் மெத்தில் உறுப்புகளும் உடன் இசைவினுல் நிலைதன்மை அடை வதை குறிப்பதாக வைத்துக் கொள்ளலாம்; மீதம் உள்ள 17 கி. கலோரிகள் கொள்ளிடத்தடைக்கு உரித்தானதாக கொள்ள லாம்.

ஹெக்ஸாஃபினைல்ஈத்தேன் பிரிகை அடைவதற்கும், உண்டாகும் டிரைஃபினைல் மெத்தில் உறுப்பு நிலையாகக் காணப் படுவதற்கும், கொள்ளிடத்தடையைத் தவிர உடன் இசைவும் காரணமாக இருக்கலாம் எனக் கருதப்படுகிறது.

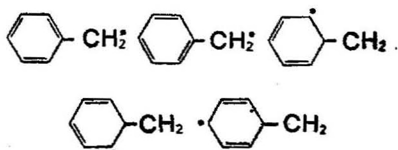
ஹெக்ஸாஃபினைல்ஈத்தேன் பிரிகை அடைவதால் டிரைஃபினைல்மெத்தில் உறுப்பு உண்டாகின்றது. இவ்வுறுப்பு உடன் இசைவினுல் நிலைப்புத் தன்மையை அடைகிறது. ஹெக்ஸா ஃபினைல்ஈத்தேனை பிரிகைக்கு உட்படுத்துவதில் உடன் இசைவு ஒரு தூண்டும் விசையாக செயல்படுகிறது; ஏனெனில் பிரிகையினுல் உண்டாகும் டிரைஃபினைல் மெத்தில் உறுப்பு, உடன் இசைவினுல் நிலைப்புத்தன்மையைப் பெற்றுவிடுகிறது.

டிரைஃபீனைல் மெத்தில் உறுப்பு ஓர் ஒற்றை எலக்ட்ரானைப் பெற்றுள்ளது. இந்த ஒற்றை எலக்ட்ரான் மெத்தில் கார்பன் மீது நில்லாமல், மூன்றுஃபீனைல் தொகுதிகளின் ஆர்த்தோ, பாரா இடங்களுக்குச் செல்வதன் மூலம் உடன் இசைவு உண்டாகிறது. இது பல உடன் இசைவு அமைப்புகளைப் பெற்றுள்ளது. அவற்றுள் சில உடன் இசைவு அமைப்புகள் கீழே காட்டப் பட்டுள்ளது.



ஆகவே, உடன் இசைவினால் ஒற்றை எலக்ட்ரான் ஒரு கார்பன் மீது மட்டும் நில்லாமல் பல கார்பன் அணுக்கள் மீது பரவிச் செல்கிறது. இதனையே எலக்ட்ரான் உள்ளடங்கா (delocalisation) நிலையைப் பெறுகிறது என்கிறோம். உள்ளடங்கா நிலையில் எலக்ட்ரான் குறைந்த ஆற்றலையே பெற்று இருக்கும். எனவே உடன் இசைவினால் (எலக்ட்ரான்கள் குறைந்த ஆற்றலைப் பெறுவதனால்) உறுப்புகள் நிலைத்தன்மையை அடைகின்றன.

மெத்தில் உறுப்பு ஓர் அமைப்பையே CH_3 பெற்றுள்ள போது பென்சைல் உறுப்பு ஐந்து அமைப்புகளைப் பெற்றிருக் கிறது.



மெத்தில் உறுப்புடன் ஒப்பிடும்போது, இந்த அமைப்பு களிடையே காணப்படும் உடன் இசைவு, பென்சைல் உறுப்பை 15 கி. கலோரிகள் ஆற்றல் அளவிற்கு நிலைபடுத்துகிறது. பாலிங் (Pauling) மற்றும் வீலண்டு (Wheland) என்பவர்கள் கண்டறிந்த புள்ளி விபரங்களின் அடிப்படையில் சில உறுப்புகளின் உடன்

இசைவு ஆற்றல்கள் (resonance energy) கீழே அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளது.

உறுப்பு	உடன் இசைவு அமைப்புகளின் எண்ணிக்கை	உடன் இசைவு ஆற்றல்
1 $CH_3\cdot$	1	0 கி. கலோரிகள்
2 $C_6H_5 - CH_2\cdot$	5	15 கி. கலோரிகள்
3 $p.C_6H_5 - C_6H_4 - CH_2\cdot$	13	18 கி. கலோரிகள்
4 $(C_6H_5)_2\ CH\cdot$	16	27 ,,
5 $(C_6H_5)_3\ C\cdot$	44	38 ,,
6 $(p\cdot C_6H_5 - C_6H_4)_3\ C\cdot$	496	40 ,,

அட்டவணையில் உடன் இசைவு அமைப்புகளின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்க, அதிகரிக்க உடன் இசைவு ஆற்றல் அதிகரித்தலைக் காண்க. ஒரு பொருளின் உடன் இசைவு ஆற்றல் எந்த அளவிற்கு அதிகமாக இருக்கிறதோ, அந்த அளவிற்கு அந்த பொருளும் உடன் இசைவினால் நிலைத்தன்மையைப் பெறுகிறது. அரோமேட்டிக் சேர்மங்கள் எல்லாம் அதிக உடன் இசைவு ஆற்றல்களைப் பெற்றுள்ளன. அதற்குக் காரணம் அவற்றின் உடன் இசைவு அமைப்புகளின் எண்ணிக்கை அதிகமாக இருப்பதே.

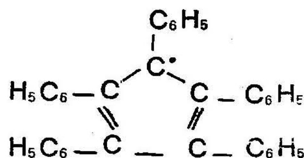
ஹெக்ஸாஅரைல்ஈத்தேன் சேர்மங்கள் பிரிகை அடைதல் அவற்றின் அமைப்புகளைப் பொறுத்துக் காணப்படுகிறது. மார்வல் (Marvel) என்பவரும் அவரைச் சார்ந்தவர்களும் காந்த ஏற்புத் திறன் முறையைக்கொண்டு பல ஹெக்ஸாஅரைல் சேர்மங்களின் பிரிகை மாறிலிகளை நிர்ணயித்துள்ளனர். ஆல்கைல், சைக்லோ ஹெக்சைல், மீத்தாக்சி ஃபீனைல் போன்ற தொகுதிகள் ஹெக்ஸா அரைல் மீத்தேன் சேர்மங்களில் பதிலீடு அடைந்திருக்கும் போது அவற்றின் பிரிகை அளவு அதிகரிக்கிறது என்பதையும் கண்டறிந் தனர். C — C பிணைப்பிலுள்ள கார்பனுக்கு ஆர்த்தோ இடத்தில்

இரு மெத்தில் தொகுதிகள் இருப்பது பாரா இடத்தில் நான்கு பென்சீன் வளையங்கள் இருப்பதைவிட அதிகப்படியான பிரிகையை உண்டாக்குவதாக உள்ளது. கீழ்க்கண்ட அட்டவணையை நோக்கின் இக்கருத்து தெளிவாகும். பதிலீடு அடைந்த ஹெக்ஸாஃபீனைல் ஈத்தேன்களின் பிரிகை வீதம்.

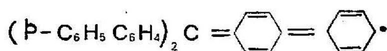
(பென்சீனில் கரைக்கப்பட்ட M/10 கரைசல்)

பொருள்	பிரிகை சதவீதம் ($= 100\,\alpha$)
டை-பாராமெத்தில் ஹெக்ஸாஃபீனைல் ஈத்தேன் $(PTol, Ph_2C)_2$	5
டை-பாராஐசோபுரொப்பில் ஹெக்ஸாஃபீனைல் ஈத்தேன்	8 — 10
டை-ஆர்த்தோ மெத்தில் ஹெக்ஸாஃபீனைல் ஈத்தேன்	25
டை-ஆர்த்தோ எத்தில் ஹெக்ஸாஃபீனைல் ஈத்தேன்	33
டை-பாராஃபீனைல் ஹெக்ஸாஃபீனைல் ஈத்தேன்	12
டை-மெட்டாஃபீனைல் ஹெக்ஸாஃபீனைல் ஈத்தேன்	13
டை-α நாப்தைல்-டெட்ராஃபீனைல் ஈத்தேன்	54
டெட்ரா-ஆர்த்தோ-எத்தில்-ஹெக்ஸாஃபீனைல் ஈத்தேன்	82
டெட்ரா-பாரா-ஃபீனைல்-ஹெக்ஸாஃபீனைல் ஈத்தேன்	18

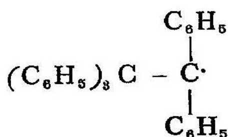
பென்டாஃபீனைல் சைக்லோபென்டாடையீனைல் என்ற உறுப்பை எடுத்துக் கொள்வோம். இதில் ஒற்றை எலக்ட்ரான் வெவ்வேறு கார்பன் அணுக்கள் மீது இருப்பதுபோல எழுதிக் காட்டலாம்.



இது திண்ம நிலையில் தனி உறுப்பாக காணப்படுகிறது. இம் மூலக்கூறிலுள்ள கொள்ளிடத்தடை ஒருதள அமைப்புக்கு (coplanarity) இடையூருக இருக்குமாதலால், இம்மூலக்கூறின் உடன் இசைவு குறையக்கூடும்; இருப்பினும் இக்கொள்ளிடத் தடை இருபடியாதலைத் தடுப்பதன் மூலம் பிரிகைக்குச் சாதகமாக உள்ளது என்றே கூறலாம். டிரிஸ்–(p-ஃபினைல், ஃபினைல்) மெத்தில் திண்மநிலையிலும், கரைசலிலும் நிலவியிருப்பதற்கு மற்ருெரு உதாரணமாகும். இதில் உள்ள ஒற்றை எலக்ட்ரானை 19 வேறுபட்ட கார்பன் அணுக்கள் மீது எழுதலாம்.



இருபடியாதலைத் தடுக்க போதுமான கொள்ளிடத் தடை இருப்பின், இரு பென்சீன் வளையங்கள் மீது மட்டும் ஒற்றை எலக்ட்ரான் பரவுதலால் விளையும் உடன் இசைவு நிலைபடுதலே, ஓரளவிற்கு நிலையான ஒரு தனி உறுப்பை உண்டாக்குவதற்குப் போதுமானதாகும். பென்டாஃபினைல் எத்தில் உறுப்பு இதற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும்.

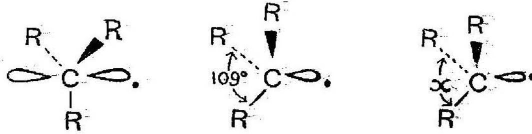


மூலக்கூறு எடை நிர்ணயிப்புபடி, இது பென்சீன் கரைசலில் முழுமையாக தனி உறுப்பாகவே உள்ளது.

10. தனி உறுப்புகளின் வடிவமைப்பு ஆய்வு (Conformation)

வடிவமைப்பு

இவ் அத்தியாயத்தில் தனி உறுப்புகளின் ஸ்டீரியோ வேதியியலைப் பற்றி பார்ப்போம். ஒற்றை எலக்ட்ரானைக் கொண்டுள்ள ஒரு கார்பனைச் சுற்றி வடிவமைப்பு (geometry) எந்த விதமாக இருக்கவேண்டும்? மூன்றுவித வடிவமைப்புகளுக்கு வழி உண்டு. அவை : (i) நான்முக அமைப்பு, (ii) ஒருதள அமைப்பு, (iii) நான்முக அமைப்பும் ஒருதள அமைப்பும் அல்லாத பிரமிட் அமைப்பு. ஒற்றை எலக்ட்ரானைக் கொண்டுள்ள கார்பனுக்குரிய இம்மூவகை வடிவமைப்புகளும் கீழே காட்டப்பட்டுள்ளது;

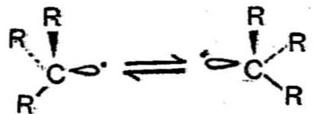


ஒருதள அமைப்பு உறுப்பு நான்முக அமைப்பு உறுப்பு பிரமிட் அமைப்பு உறுப்பு

தனி உறுப்பு ஒருதள அமைப்பைப் பெற்றிருப்பின், பிணைப்புகளின் கலப்பு sp^2 வகையைச்சாரும்; இது கார்போனியம் அயனியை ஒத்ததாகும். இங்கு மீதமுள்ள ஆர்பிட்டல் ஒற்றை எலக்ட்ரானைப் பெற்றிருக்கும். உறுப்பு, நான்முக அமைப்பைக் கொண்டிருப்பின், பிணைப்புகளின் கலப்பு, sp^3 வகையைச் சாரும். உறுப்பு பிரமிட் வடிவமைப்புடன் காணப்படின், ஒற்றை எலக்ட்

ரானைப் பெற்றுள்ள ஆர்பிட்டல் sp^2, sp^3 ஆகிய இரண்டின் கலப்பாக (hybrid) இருக்கக்கூடும்.

பிரமிட் அமைப்பு கொண்ட தனி உறுப்பின் எதிர் வடிவங்கள் (enantiomorphs) கீழே காட்டப்பட்டுள்ளது.



பிரமிட் உறுப்பின் இடவலமாற்றம்

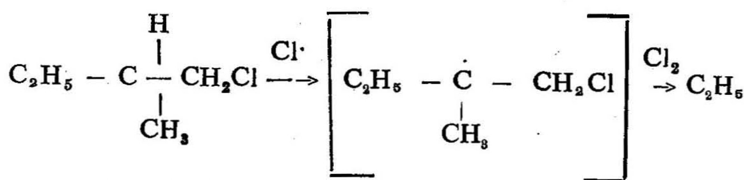
பிரமிட் உறுப்பின் இரு எதிர் வடிவங்களும் சமநிலையில் உள்ளன. இச்சமநிலை உண்டாதல் மிகவேகமாக நிகழ்கிறது என அறியப்படுகிறது.

தனி உறுப்புகளின் வடிவமைப்பை மிகச்சிறப்பானமுறையில் தெரிந்து கொள்ள பௌதிக நுட்ப முறைகளைப் பயனுக்கலாம். ஆனால் இம்முறைகளைக் கொண்டு சிக்கலான கரிம உறுப்புகளின் வடிவமைப்புகளைச் சந்தேகத்திற்கு இடமின்றி ஆய்ந்தறிய முடிவதில்லை. இருப்பினும் மெத்தில் உறுப்பு பற்றிய பௌதிக புள்ளிவிபரங்கள் அறியப்பட்டுள்ளன; மெத்தில் உறுப்பு ஒரு கீழ்மட்ட நிலையை (ground state) பெற்றிருக்கிறது என்றும், அது ஒருதள அமைப்புடனே அல்லது அவ்வமைப்பினின்று 15° அளவிற்கு மேல் விலகாத அமைப்புடனே இருக்க வேண்டும் என்றும், புற ஊதா நிற நிரல் கொண்டு அறியமுடிகிறது. ஒருதள அமைப்பு அல்லது பெரிதும் (very nearly) ஒருதள அமைப்பைக் கொண்ட இம்மெத்தில் உறுப்பில், C — H பிணைப்பு நீளம் 1·08A ஆக உள்ளது. இவ்வுறுப்பின் epr நிறநிரலும் இக் கருத்துடன் ஒத்து காணப்படுகிறது.

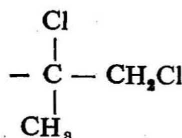
ஒளி சுழற்றும் பொருள்கள்
(Optically Active Materials)

தனி உறுப்புகள் ஒருதள அமைப்பைக் கொண்டிருப்பின். அவை சீர்மைத் தளத்தைப் (plane of symmetry) பெற்றிருக்கும். [சீர்மைத் தளம் என்பது ஒரு பொருளை இரு ஒத்த பகுதிகளாகப் பிரிக்கக் கூடியது.] சீர்மைத் தளத்தைப் பெற்றிருக்கும் தனி

உறுப்புகள் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடன் காணப்பட முடியாது. ஒளி சுழற்றும் பொருள் ஒன்றை எடுத்துக் கொண்டு, அதனை குளோரினேற்றம் அடையச் செய்வோம். உண்டாகும் வினைபொருள் சுழிமாய் கலவையாகவே (racemic) உள்ளது. சான்றாக, ஒளிசுழற்றும் 1-குளோரோ-2-மெத்தில் பியூட்டேன் சேர்மத்தை குளோரினேற்றம் அடையச் செய்தால், உண்டாகும் வினைபொருள் முன்னிருந்த ஒளிசுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிருப்பதில்லை.

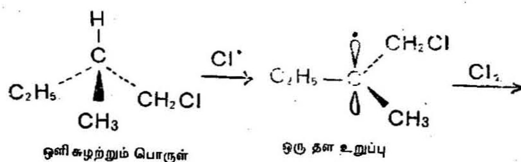


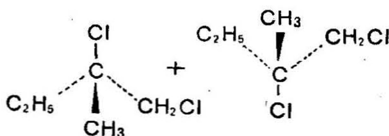
ஒளி சுழற்றும்
பொருள்



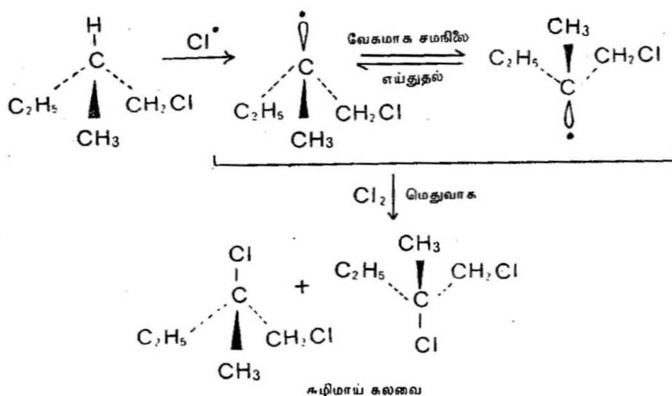
சுழிமாய் கலவை

வினையில் உண்டாகும் தனி உறுப்பு இடவலமாற்றம் (inversion) அடைந்து இடவலபுரி சமநிலையை (racemisation) எய்துவதால், சுழிமாய் கலவை உண்டாகிறது எனக் கூறலாம். இதை விளக்க, 1-குளோரோ-2-மெத்தில் பியூட்டேனின் D, L இணைகளுள் ஒன்றை எடுத்துக் கொள்வோம் :

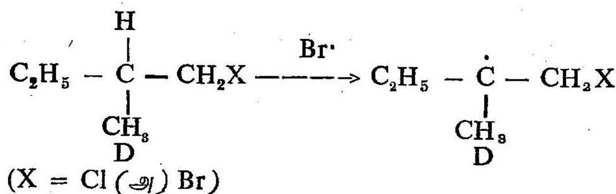


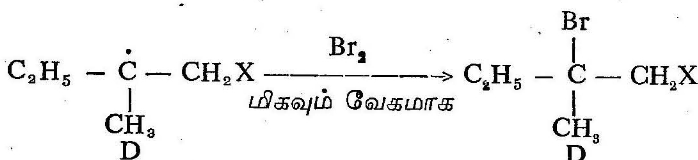


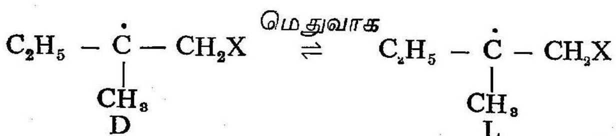
சீர்மைத் தளத்தைக் கொண்ட ஒருதள உறுப்பு (ஒளி சுழற்றும் தன்மையுள்ளது). குளோரினால் தாக்குறும் போது **D, L ஆகிய இரு ஐசோமெர்களையும் சம அளவில் உண்டாக்கக் கூடும்.** எனவேதான் சுழிமாய் கலவை கிடைக்கிறது. இதற்கு மாறாக, உறுப்புகள் பிரமிட் வடிவமைப்பைப் பெற்றுள்ளன எனவும் வைத்துக் கொள்ளலாம். இங்ஙனம் வைத்துக் கொண்டால் உறுப்புகளிடையே இடவலபுரி சமநிலை நிலவும்; மேலும் இங்ஙனம் சமநிலை உண்டாதல் உறுப்புகள் குளோரினுடன் மாற்றவினையில் ஈடுபடுவதைவிட வேகமாக எய்தக் கூடும். இதனை பின்வருமாறு காட்டலாம்.



இனி, தனி உறுப்புகள் உண்மையில் பிரமிட் வடிவமைப்புடன் இருப்பதாக வைத்துக் கொள்வோம். இப்போது **குளோரினைவிட** வேகமாக செயல்படும் வேறொரு மாற்றக் **கரணியைப் பயன்படுத்தினால்** அது, முதலில் தோன்றும் உறுப்புகள் இடவல மாற்றம் அடையும் முன்பே, அவற்றை மாற்றவினைக்கு உட்படுத்துவதன் மூலம் நீக்கிவிடும் ஆனால் **ஒளிசுழற்றும் தன்மை தக்க வைக்கப்படுகிறது.** குளோரினைவிட புரோமின் சிறந்த மாற்ற கரணியாகச் (transfer agent) செயல்படுகிறது. எனவே, ஒளி சுழற்றும் பொருள்கள் புரோமினேற்றம் அடையும் போது ஒளி சுழற்றும் வினைபொருள்களும் சில சமயங்களில் உண்டாகின்றன. சான்றாக, ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய 1-குளோரோ அல்லது 1-புரோமோ-2-மெத்தில் பியூட்டேன் புரோமினேற்றம் அடையும்போது எடுத்துக்கொண்ட ஒளி சுழற்றும் தன்மை மறையால் உள்ளது. இதனை விளக்க, 1-குளோரா அல்லது 1-புரோமா-2-மெத்தில் பியூட்டேனின் D மூலக்கூறுகளை எடுத்துக்கொள்வோம்.

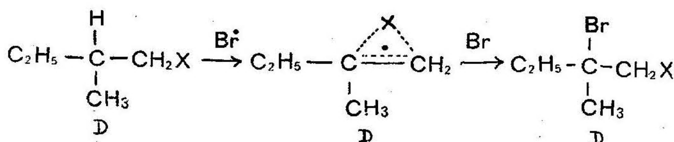






புரோமின் மூலக்கூறுகள், உண்டாகும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய D உறுப்புகளுடன் மிக வேகமாக வினைபுரிவதன் மூலம், அவை இடவலமாற்றம் அடைந்து இடவலபுரி சமநிலை எய்துதலைத் தடுத்து விடுகிறது. எனவே விளைபொருளும் D மூலக்கூறுகளாக உள்ளன.

மேற்கண்டது மட்டும் அல்லாமல், ஒளி சுழற்றும் தன்மை கொண்ட விளைபொருள்கள் உண்டாவதற்கு மற்றுமொரு வினைவழி முறையையும் காட்டலாம். இங்கு, உண்டான உறுப்பு இடவலமாற்றம் அடைந்து, இடவலபுரி சமநிலையை உண்டாக்காதவாறு, ஒரு முக்கோண இணைப்பு உறுப்பு (bridged radical) தோன்றுகிறது. இங்ஙனம் இடவலபுரி சமநிலையாதல் தடுக்கப்படுதலால், ஒளி சுழற்றும் தன்மை தக்கவைக்கப்படுகிறது. இதனைப் பின்வருமாறு காட்டலாம்.

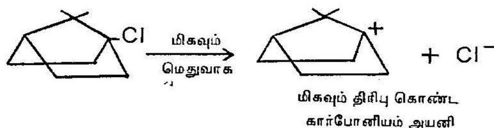


இதுவரை குளோரினேற்றத்தின்போது சுழிமாய் கலவைகளும், புரோமினேற்றத்தின்போது ஒளி சுழற்றும் பொருள்களும்

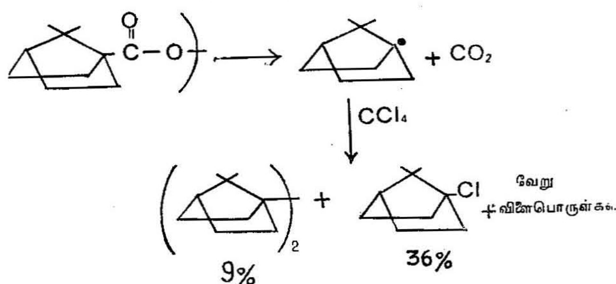
உண்டாகின்றன எனப் பார்த்தோம். எனவே, குளோரினேற்றத்தில் திறந்த-சங்கிலி உறுப்புகள் பங்குபெற வேண்டும். புரோமினேற்றத்தில் ஒளி சுழற்றும் பொருள்கள் உண்டாவதற்கு, புரோமின் குளோரினைவிடச் சிறந்த மாற்ற கரணியாகச் செயல் படுதல், முக்கோண இணைப்பு உறுப்பு தோன்றல் ஆகியவற்றைக் காரணமாகக் கொண்டோம். இனி, குளோரினேற்றத்தின்போதும் இணைப்பு உறுப்புகள் தோன்றுகின்றன எனக் கொண்டால், பின் புரோமினேற்றத்தை குளோரினேற்றத்தினின்று எங்ஙனம் வேறு படுத்தி அறிவது என்பதைக் கவனிப்போம். குளோரினேற்றத் தின்போது இணைப்பு உறுப்புகள் தோன்றினும், அவற்றை குளோரின் மூலக்கூறுகள் தீவிரமாக மாற்றவினைக்கு உட்படுத் துவதில்லை எனக்கொள்ளலாம். (புரோமினே குளோரினை விடச் சிறந்த மாற்ற கரணி.) அதனால் இடவலபுரி சமநிலை மேலோங்கி, ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்ற பொருள்கள் உண்டா கின்றன. ஆனால், புரோமினேற்றத்தில் உண்டாகும் இணைப்பு உறுப்புகளை புரோமின் மூலக்கூறுகள் மிகவேகமாக மாற்ற வினைக்கு உட்படுத்தி, ஒளி சுழற்றும் தன்மையைத் தக்க வைக் கின்றன. இவ்வினை, இங்கு திறந்த-சங்கிலி உறுப்புகள் இட வலபுரி சமநிலையை எய்தும் முன்பே, நிகழ்ந்து விடக்கூடும். எனவே ஒளி சுழற்றும் தன்மை, உண்டாகும் வினைபொருளிலும் காணப்படுகிறது.

தனி உறுப்பு உண்டாதலின் வேகவீதங்கள் (Rates of Free Radical Production)

வடிவமைப்பு தெரிந்த பொருள்களிலிருந்து தனி உறுப்புகள் உண்டாகும் வேக வீதங்களை அறிவதன் மூலம் அவற்றிற்குச் சாதகமான வடிவமைப்புகள் எவை எவையென அறிந்து கொள் ளலாம். பைசைக்ளிக் சேர்மங்கள் அவற்றின் இணைப்பு தலை இடத்தில் (bridgehead position) ஒருதள அமைப்பைப் பெற முடியாது. இக்காரணத்தால், ஒருதள அமைப்பைச் சாதகமாக பெறவிரும்பும் கார்போனியம் அயனிகள் இணைப்பு தலை இடத்தில் மிகமிக மெதுவாகவே உண்டாகின்றன :

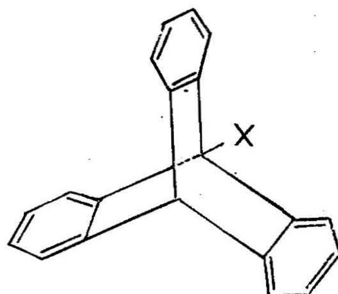


தனி உறுப்புகளை எடுத்துக் கொண்டால், ஒருதள வடிவமைப்பு உறுப்புக்கும், ஒருதள வடிவமைப்பைப் பெற்றில்லாத உறுப்புக்கும் இடையே காணப்படும் ஆற்றல் வித்தியாசம் மிகக் குறைவாகவே உள்ளது; அதனால் தனி உறுப்பு வினைகளின் ஆற்றல்கள் அவற்றின் வடிவமைப்பை மிகு அளவில் பொறுத்து இருப்பதில்லை. எடுத்துக்காட்டாக, மேற்கண்ட கார்போனியம் அயனியை ஒத்த தனி உறுப்புகள் எல்லாம், சாதாரணமாக எதிர்பார்க்கப்படும் வேகத்துடனேயே உண்டாகின்றன. அபோகேம்பாயல் பெராக்ஸைடு (**apocamphoyl peroxide**) கார்பன் டெட்ராகுளோரைடில் பிரிகை அடைந்து எதிர்பார்க்கப்படும் விளைபொருள்களை உண்டாக்குகிறது.



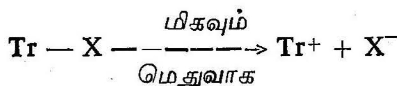
இங்கு கிடைத்துள்ள விளைபொருள்களிலிருந்து, வினையின் போது இணைப்புதலை உறுப்பு உண்டாகி இருக்கவேண்டும் என்பது தெளிவாகிறது; மேலும் இவ்வுறுப்பு குறிப்பிடத்தகுந்த அளவிற்கு மிகையான ஆற்றலுடன் இணைந்திருக்கவில்லை என்றும் அறிகிறோம்.

மேற்கண்ட இயற்பாட்டை பெற்றுள்ள வேறொரு அமைப்பு டிரிப்டைல் (**triptyl**) அமைப்பாகும்.

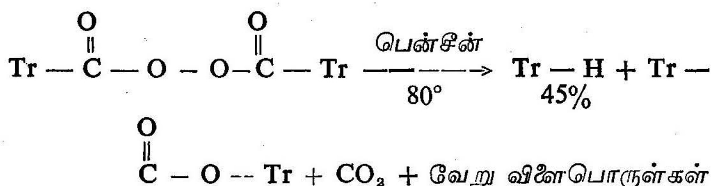


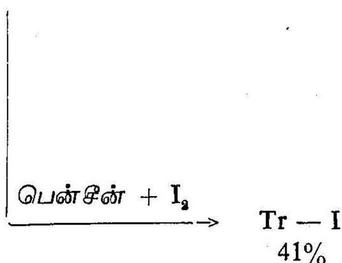
டிரிப்டைல் ஹாலைடு (Tr-X)

டிரிப்டைல் கார்போனியம் அயனிகள் மிகவும் மெதுவாக உண்டாகின்றன; இதற்குக் காரணம் இவ்வயனிகள் ஒருதள அமைப்பைப் பெறமுடியாது என்பதாகும்.



இதற்கு மாறாக, டிரிப்டைல் பெராக்ஸைடு பின்கண்டவாறு வினைபுரிகிறது :





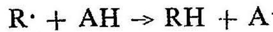
அயோடின் முன்னிலையில் டிரிப்டைல் அயோடைடு உண்டாகி இருப்பது, இவ்வினைகளில் டிரிப்டைல் தனி உறுப்புகள் சந்தேகத்திற்கு இடமின்றி தோன்றியிருத்தல் வேண்டும் என்பதைக் காட்டுகிறது. மேலும் மிகவும் வீரியமற்ற ஹைட்ரஜன் வழங்கியான பென்சீன் சேர்மத்திலிருந்து, டிரிப்டைல் உறுப்பு ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுத்திருப்பது, அது மற்ற சாதாரண உறுப்பைக் காட்டிலும் அதிக ஆற்றலுடன் இணைந்திருக்க வேண்டும் என்பதைக் காட்டுகிறது.

11. ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுக்கும் வினைகள்

(Hydrogen Abstraction Reactions)

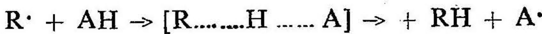
ஹைட்ரஜன் பிரித்தெடுத்தல் வினையின் பொதுச் சிறப்பியல்புகள்

தனி உறுப்பு வினைகளுள் மிகவும் பொதுவாகக் காணப்படுவது, ஹைட்ரஜன் பிரித்தெடுத்தல் (hydrogen abstraction) வினையாகும். AH என்பதை ஒரு ஹைட்ரஜன் வழங்கி (donor) எனக்கொண்டால், இவ்வினையை கீழ்கண்டவாறு குறித்து காட்டலாம்.



$$R^{\cdot} + AH \rightarrow RH + A^{\cdot}$$

இங்கு A–H பிணைப்பு முறிவு அடைகிறது. இம்முறிவு நிகழ அதிக ஆற்றல் தேவைப்படும்; எனவே இவ்வாற்றல் வழங்கப்படவில்லை என்றால் பிணைப்பு முறிவு அடைவது சிரமமாகும். மேலும் இங்கு புதிய பிணைப்பும் (R–H) உண்டாக்கப்படுகிறது. A–H பிணைப்பு முறிவதையும் R–H பிணைப்பு உண்டாவதையும் பின்வருமாறு இடைநிலையில் நிகழ்வதாகக் காட்டலாம்:



$$R^{\cdot} + AH \rightarrow [R \ldots\ldots H \ldots\ldots A] \rightarrow + RH + A^{\cdot}$$

இடைநிலை

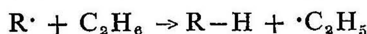
இந்த இரு மூலக்கூறு வினையில் (bimolecular reaction)R–H பிணைப்பு உண்டாகும்போது, வெளிவிடப்படும் ஆற்றல் H – A பிணைப்பு முறிய ஓரளவிற்கு உதவியாக உள்ளது. A – H, R–H ஆகிய இரு பிணைப்புகளும் இடை நிலையில் அரைகுறையாக இருக்கின்றன; எனவே, ஹைட்ரஜன் மாற்றம் அடைவது இப்பிணைப்புகளின் வலிமைப் பொறுத்துக் காணப்படும். ஹைட்ரஜனுடன்

வலுவான பிணைப்புகளை உண்டாக்கக்கூடிய உறுப்புகள் எளிதில் ஹைட்ரஜனை AHவிருந்து ஈர்த்துவிடும்; மற்றும் வலுக் குறைந்த A—H பிணைப்புகளைக் கொண்ட சேர்மங்கள் சிறந்த ஹைட்ரஜன் வழங்கிகளாக செயல்படக்கூடும். இங்ஙனம் நாம் எதிர்பார்ப்பது, அலிஃபாட்டிக் ஹைட்ரோகார்பன்கள் கொண்டு செய்த சோதனைகளின் மூலம் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது. மூவிணைய (tertiary) C—H பிணைப்புகள் மிகவும் வலுக் குறைந்தவைகளாக உள்ளன; அதனால் மூவிணைய ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் மிகவேகமாகப் பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றன. ஓரிணைய (primary), ஈரிணைய (secondary), மூவிணைய (tertiary) ஹைட்ரஜன்கள் பிரித்தெடுக்கப்படும் வேகவரிசை பின்வருமாறு :

மூவிணைய H > ஈரிணைய H > ஓரிணைய H

இங்கு, ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுக்கப்படும் இந்த வேக வரிசை, தாக்கும் தனிஉறுப்பைப் பொறுத்ததல்ல; மாறாக முறியும் C — H பிணைப்புகளின் வலுவைப் பொறுத்து மாறுபடுகிறது என அறிகிறோம்.

ஹைட்ரஜன் மாற்ற வினைகளில் புதிதாக உண்டாகும் பிணைப்புகளின் வலுவைக் காட்டும் புள்ளி விபரங்கள் கீழே அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளது; ஈத்தேனிலிருந்து ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுக்கும் வினைக்குரிய கிளர்வுறு ஆற்றலும் (activation energy) கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.



$$R\cdot + C_2H_6 \rightarrow R-H + \cdot C_2H_5$$

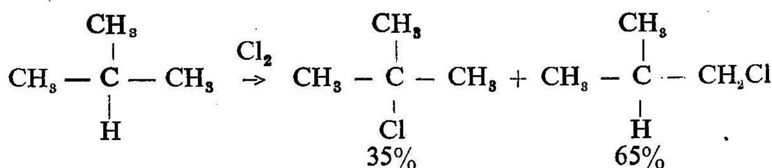
R·	R — H பிணைப்பின் ஆற்றல் (கி. கலோரி/மோல்)	ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுக்கும் வினையின் கிளர்வுறு ஆற்றல் (கி. கலோரி/மோல்)
F·	136	0·2
Cl·	103	1·0
H·	103	9
$C\cdot H_3$	102	11
Br·	87	14

ஹைட்ரஜனுடன் வலுவான பிணைப்புகளைத்தரவல்ல அணுக்கள் எதிர்பார்ப்பது போல ஹைட்ரஜனை மிக வேகமாகவே

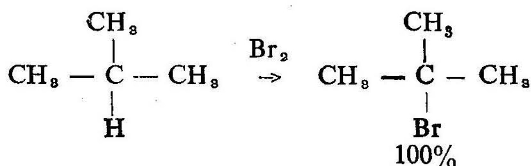
பிரித்து எடுக்கின்றன; அதாவது இவ்வகை அணுக்கள் பங்கு பெறும்போது மேற்கண்ட வினைக்குத் தேவைப்படும் கிளர்வுறு ஆற்றல் குறைவாகவே உள்ளது. ஃபுளுரின், குளோரின் இதற்கு உதாரணங்களாகும். Cl· ,H·, ·CH_3, ஆகிய உறுப்புகள் ஹைட்ரஜனுடன் இணைவதால் உண்டாகும் பிணைப்புகளின் (Cl—H, H—H, CH_3 — H) ஆற்றல்கள் பெரிதும் ஒன்றுகவே (103, 103, 102) இருப்பினும் அவை ஈத்தேனிலிருந்து ஹைட்ரஜன் அணுவைப் பிரித்தெடுப்பதற்கு தேவைப்படும் கிளர்வுறு ஆற்றல்கள் வெவ்வேருக உள்ளன (1·0, 9, 11). ஆகவே உண்டாகும் பிணைப்பின் வலுவைப் பொறுத்துத்தான் ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுக்கும் வேகம் மாறுகிறது என நாம் கருதுவது அவ்வளவு சிறப்பானதன்று. ஆகையால் தனி உறுப்புகள் ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுக்கும் வேகத்திற்கு வேறு காரணங்களும் இருக்கவேண்டும் என்பது தெளிவாகும்.

வெவ்வேறு வகை (ஓரிணைய, ஈரிணைய, மூவிணைய) ஹைட்ரஜன் அணுக்களை வேறுபடுத்தி காட்டுவதில், ஒரு தனி உறுப்பின் வீரியத் தன்மைக்கும் (reactivity) தேர்ந்தெடுக்கும் திறனுக்கும் (selectivity) இடையே ஒரு தொடர்பு காணப்படுகிறது. தேர்ந்தெடுக்கும் திறன் என்பது பிரித்து எடுக்கவேண்டிய ஹைட்ரஜனைத் தேர்ந்தெடுத்தலாகும். எடுத்துக்காட்டாக வாயுநிலை ஒளிச்சிதைவு முறையில் ஐசோபியூட்டேன் குளோரினேற்றம் அடைவதையும் புரோமினேற்றம் அடைவதையும் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கலாம். கிடைக்கும் விளைபொருள்களின் சதவீத அளவுகளை நோக்குக.

குளோரினேற்றம் :



புரோமினேற்றம் :

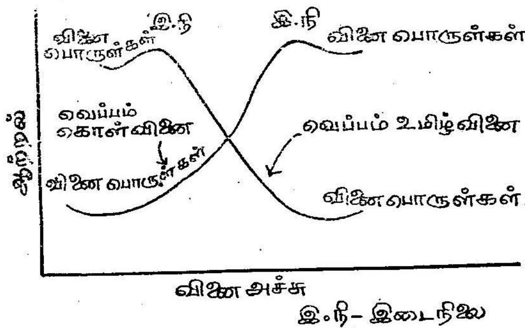


ஐசோபியூட்டேனில் மூவிணைய C – H பிணைப்பு ஓரிணைய C – H பிணைப்பைவிட வலுக்குறைந்ததாக இருப்பதால், குளோரின், புரோமின் ஆகிய இரு அணுக்களும் மூவிணைய ஹைட்ரஜனை எளிதில் பிரித்தெடுக்கக்கூடும் என எதிர்பார்க்கலாம். நாம் நினைப்பது போலவே புரோமின் அணுக்கள் மூவிணைய ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுத்து, மூவிணைய புரோமைடை அதிக விளைச்சலுடன் உண்டாக்குகிறது. ஆனால் குளோரினேற்றவினை, நாம் எதிர்பார்ப்பது போல நடைபெறவில்லை. 35% மூவிணைய குளோரைடும் 65% ஓரிணைய குளோரைடும் உண்டாகி உள்ளன. எனவே ஓரிணைய குளோரைடு அதிக அளவில் உண்டாகி இருக்கிறது. ஐசோபியூட்டேனில் ஒரு மூவிணைய ஹைட்ரஜன் அணுவும் ஒன்பது ஓரிணைய ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் உள்ளன. ஆகவே, ஓர் ஓரிணைய ஹைட்ரஜனுக்கு உரிய ஓரிணைய குளோரைடின் விளைச்சலை அறிய மொத்த விளைச்சலை ஒன்பதால் வகுக்க வேண்டும். எனவே, ஒரு மூவிணைய ஹைட்ரஜனுக்கும் ஓர் ஓரிணைய ஹைட்ரஜனுக்கும் இடையே உள்ள சார்பு வீரியத் தன்மை 35 : 65/9, அதாவது 4.8 : 1 என்றிருக்க வேண்டும். அதாவது, குளோரின் அணுக்கள் ஓர் ஓரிணைய ஹைட்ரஜனைவிட ஒரு மூவிணைய ஹைட்ரஜனை 4.8 பங்கு அதிக வேகத்தில் பிரித்தெடுக்கின்றன என்பதாகும். இருப்பினும், குளோரினேற்றத்தை புரோமினேற்றத்துடன் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கும்போது, குளோரினேற்றத்தில் ஹைட்ரஜனைத் தேர்ந்தெடுத்து பிரிக்கும் தன்மை குறைவாகவே உள்ளது; ஏனெனில் புரோமினேற்றத்தில் மூவிணைய ஹைட்ரஜன் மட்டும் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்டு பிரிக்கப்படுகிறது. ஆகவே குறிப்பிட்ட ஹைட்ரஜனைத் தேர்ந்தெடுக்கும் தன்மை புரோமினைக் காட்டிலும் குளோரினுக்கு குறைவாக உள்ளது என்பது தெளிவாகிறது. இதற்கு மாறாக, மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ள அட்டவணையை நோக்கின், புரோமின் அணுக்களைவிட குளோரின் அணுக்கள் அதிக வீரியமானவை என்பது புலனாகும். (ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுக்க குளோரினுக்கு மிகக் குறைந்த கிளர்வுறு ஆற்றலே தேவைப்படுகிறது. எனவே குளோரின் அதிக வீரியமானது.)

எனவே, இதுவரை கண்டதிலிருந்து நாம் அறிவது அதிக வீரிய குளோரினுக்கு குறைந்த தேர்ந்தெடுக்கும் தன்மையும், குறைந்த வீரிய புரோமினுக்கு அதிக தேர்ந்தெடுக்கும் தன்மையும் உள்ளன என்பதாகும். தேர்ந்தெடுத்தலுக்கும் வீரியத் தன்மைக்கும் இடையே காணப்படும் இந்த எதிர்விகித தொடர்பு பல வேதி வினைகளில் கண்டறியப்படுகிறது.

மிக வீரிய அணுக்கள் பங்குபெறும் வினைகள் வெப்பம் உமிழ் வினைகளாக உள்ளன; மற்றும் வினைகள் மிகவேகமாகச் செயல் படுகின்றன. இடைநிலையில், முறியும் பிணைப்பு, உண்டாகும் பிணைப்பு ஆகியவை சிறிதே நீட்டப்படுகின்றன. ஆகவே, இப் பிணைப்புகளின் தன்மை, திறன் ஆகியவை வினையின் வேகத்தை சிறிதளவே பாதிக்கக்கூடும். இதற்கு மாறாக, வீரியமற்ற அணுக்கள் பங்குபெறும் வினைகளில், இடைநிலையில் மிகையான அளவில் பிணைப்பு முறிதலும் பிணைப்பு உண்டாதலும் நிகழ்வ தால், முறியும் பிணைப்பினுடைய திறன் வினையின் வேகத்தைப் பெரிதும் பாதிக்கக்கூடும். எனவே இங்கு வினை நிகழ்வது பெரிதும், முறியும் பிணைப்பின் திறனைச் சார்ந்து காணப்படும்.

தேர்ந்தெடுக்கும் தன்மையுடைய வீரியமற்ற பொருள் களுக்கும், தேர்ந்தெடுக்கும் தன்மையற்ற வீரிய பொருள்களுக்கும் இடையே உள்ள வேற்றுமைகளை கீழே தரப்பட்டுள்ள வினை அச்சு (reaction coordinate) படத்தைக் கொண்டு ஆய்ந்தறிய லாம்.



படம் 8

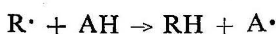
படத்தில் இரு வேதிவினைகள் காட்டப்பட்டுள்ளது. ஒன்று மிகையான வெப்பம் உமிழ்வினை. மற்றொன்று மிகையான வெப்பம் கொள்வினை. வெப்பம் உமிழ் வினையில், எடுத்துக் கொண்ட பொருள், அதிக ஆற்றலுடையதாக உள்ளது. வினை நிகழ, குறைந்த கிளர்வுகொள் ஆற்றலே தேவைப்படுகிறது. எனவே எடுத்துக்கொண்ட பொருள் வீரியமானது. இவ்வினைக்கு வினை அச்சில், இடைநிலை எடுத்துக்கொண்ட பொருளுக்கு மிக

அருகாமையில் இருப்பதைக் காண்க. இதிலிருந்து இடைநிலையில் குறைந்த அளவே C—H முறிவு நிகழ்ந்திருக்க வேண்டும் என்றும், அதனால் C—H பிணைப்பின் தன்மையானது வினையின் வேகத்தைச் சிறிதளவே பாதிக்கக்கூடும் என அறிகிறோம்.

மேற்கண்டதிற்கு மாறாக, வெப்பம் கொள்வினையில் எடுத்துக் கொண்ட பொருள் மிகவும் நிலையானதாக குறைந்த ஆற்றலுடன் காணப்படுகிறது. இங்கு இடைநிலையை அடைய அதிக கிளர்வுறு ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது. இங்கு, இடைநிலை விளைபொருள் களுக்கு அருகாமையில் உள்ளது. எனவே மிகையான அளவில் பிணைப்பு முறிவதை எதிர்பார்க்கலாம்.

இதுவரைக்கண்ட கருத்துக்களின் அடிப்படையில் குளோரின் புரோமின் ஆகிய அணுக்கள் பங்குபெறும் வினைகளில் பிணைப்பு முறிவதைப் பின்வருமாறு கூறலாம். குளோரின் அணுக்கள் பங்கு பெறும்போது அதிக அளவில் C—H பிணைப்பு முறிவு நிகழ்வதில்லை. எனவே வினை இங்கு C—H பிணைப்பின் தன்மையைச் சார்ந்து இருப்பதில்லை. ஆனால் புரோமின் அணுக்கள் பங்கு பெறும்போது, அதிக அளவில் C—H பிணைப்பு முறிவு நிகழ்கிறது. எனவே, இங்கு வினையானது முறியும் பிணைப்பின் தன்மையையே பெரிதும் சார்ந்து காணப்படுகிறது. மூவிணைய பிணைப்பு எளிதில் முறியுமாதலால் மூவிணைய புரோமைடு அதிக விளைச்சலுடன் கிடைக்கிறது.

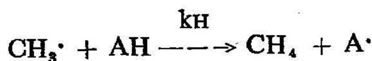
சார்புவேக வீதங்கள் (Relative Rates)



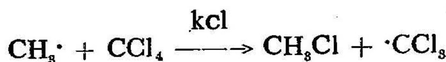
$$R\cdot + AH \rightarrow RH + A\cdot$$

இவ்வினையின் வேகவீதம் $= k\,(R\cdot)\,(AH)$

தனி உறுப்புகளின் அடர்வு அளக்கமுடியாத அளவிற்கு மிக மிக குறைவாக இருக்கும். ஆகவே, தனி உறுப்பு வினைகளுக்குரிய வேக மாறிலிகளின் (rate constants) விகிதங்களை எழுதுவதற்கு தனி உறுப்புகளின் அடர்வுகளே தேவைப்படுவதில்லை. இதனைப் பின்வரும் எடுத்துக்காட்டு மூலம் விளங்குமாறு செய்யலாம்: கார்பன்டெட்ராகுளோரைடும் ஒரு ஹைட்ரஜன் வழங்கியும் (AH) கலந்த கரைப்பானில் மெத்தில் உறுப்புகள் உண்டாகுமாறு செய்யலாம். உண்டான மெத்தில் உறுப்புகள், பின் ஹைட்ரஜன் வழங்கியுடனும் கார்பன்டெட்ரா குளோரைடுடனும் போட்டியிட்டுக் கொண்டு வினைபுரிகின்றன.



$$CH_3^{\cdot} + AH \xrightarrow{k_H} CH_4 + A^{\cdot}$$



$$CH_3^{\cdot} + CCl_4 \xrightarrow{k_{cl}} CH_3Cl + {}^{\cdot}CCl_3$$

மீத்தேன் உண்டாகும் வேகவீதம்,

$$\frac{d(CH_4)}{dt} = k_H (CH_3^{\cdot})(AH)_0$$

குளோரோமீத்தேன் உண்டாகும் வேகவீதம்,

$$\frac{d(CH_3Cl)}{dt} = k_{cl}(CH_3^{\cdot})(CCl_4)_0$$

இவ்வினைகளில் சிறிதாக எழுதப்பட்டுள்ள பூஜ்ஜிய அடையாளக்குறி, துவக்கத்தில் உள்ள அடர்வைக் காட்டுகிறது; எனவே வினையின் போது, AH, CCl_4 ஆகியவற்றின் அடர்வு மாறாமலேயே இருக்கிறது என வைத்துக் கொள்ளலாம். இவ்விரு வினைவேக வீதங்களின் விகிதம்,

$$\frac{\frac{d(CH_4)}{dt}}{\frac{d(CH_3Cl)}{dt}} = \frac{(d\ CH_4)}{d(CH_3Cl)} = \frac{k_H (CH_3^{\cdot})\ (AH)_0}{k_{cl} (CH_3^{\cdot})\ (CCl_4)_0}$$

அல்லது

$$\frac{(d\ CH_4)}{d(CH_3Cl)} = \frac{k_H (AH)_0}{k_{cl} (CCl_4)_0}$$

எனவே, விளைபொருள்களின் விகிதங்களைப் பயன்படுத்தும் போது, மெத்தில் உறுப்புகளின் அடர்வைச் சார்ந்தில்லாத ஒரு வேகவீத சமன்பாடு கிடைக்கிறது. சோதனையின் துவக்கத்தில் மீத்தேன், குளோரோமீத்தேன் ஆகியவற்றின் அடர்வுகள் பூஜ்ஜியமாக இருக்குமாதலால், இச்சமன்பாட்டை தொகையீடு செய்ய (integrating) கிடைப்பது,

$$\frac{[\text{t நேரத்தில் } CH_4\text{னின் விளைச்சல்}]}{[\text{t நேரத்தில் } CH_3Cl\text{னின் விளைச்சல்}]} = \frac{k_H (AH)_0}{k_{cl} (CCl_4)_0}$$

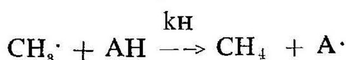
இதனைக் கீழ்க் கண்டவாறு மாற்றி எழுதலாம் :

$$\frac{k_H}{k_{cl}} = \frac{[CH_4\text{னின் விளைச்சல்}]\ (CCl_4)_0}{[CH_3Cl\text{னின் விளைச்சல்}]\ (AH)_0}$$

இங்ஙனம், பல ஹைட்ரஜன் வழங்கிகளிலிருந்து ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுக்கும் வேக வீதங்களை, கார்பன்டெட்ரா

குளோரைடிலிருந்து குளோரினைப் பிரித்தெடுக்கும் வேகவீதத்தோடு ஒப்பிட்டு அளந்தறியலாம்.

மேற்கண்ட சமன்பாட்டின் பயனை சில எடுத்துக்காட்டுகள் கொண்டு விளக்கலாம். சமமோலார் (equimolar) அளவில் கார்பன்டெட்ராகுளோரைடும் ஹைட்ரஜன் வழங்கியும் கலந்த கலவையை எடுத்துக் கொண்டபோது, மீத்தேனின் விளைச்சல் குளோரோமீத்தேனைப் போன்று இருமடங்கு இருப்பின், பிறகு $\frac{k_H}{k_{cl}} = 2$ ஆகும். எனவே, மெத்தில் உறுப்புகள், கார்பன் டெட்ராகுளோரைடுடன் வினைபுரிவது போன்று இருமடங்கு வேகமாக ஹைட்ரஜன் வழங்கியுடன், AH வினைபுரியும் என்று அறிகிறோம். இதுபோலவே, BH என்ற ஹைட்ரஜன் வழங்கியும் கார்பன் டெட்ராகுளோரைடும் கலந்த கலவைக்கு, $\frac{k_H}{k_{cl}} = 4$ ஆக இருப்பின், மெத்தில் உறுப்புகள், AHலிருந்து ஹைட்ரஜனை பிரித்தெடுப்பது போன்று இருமடங்கு வேகமாக BHலிருந்து ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுக்கிறது என முடிவு கொள்ளலாம். மெத்தில் உறுப்புகள் ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுப்பதில் காட்டும் சார்பு வேகவீதங்கள் கீழே அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளது. இப்புள்ளி விபரங்கள் மேற்கண்ட முறையில் பெறப்பட்டவை யாகும். முதலில் தரப்பட்டிருப்பது, வாயுநிலையில் ஹைட்ரஜன் அணுக்களைப் பிரித்தெடுத்தல் நிகழும்போது, பெறப்பட்ட சார்பு வேக வீதங்களாகும். இரண்டாவதாகக் கொடுக்கப்பட்டிருப்பது, கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் பிரிகை நிகழும்போது பெறப்பட்ட சார்புவேக வீதங்களாகும்.


$$CH_3\cdot + AH \xrightarrow{k_H} CH_4 + A\cdot$$

AH	சார்பு k_H வாயு நிலை, 100°C	சார்பு k_H கரைசல், 100°C	$\frac{k \text{ வாயு}}{k \text{ கரைசல்}}$ விகிதம்
பென்சீன்	0·09	0·1	0·9
அசிட்டோன்	1·0	1·0	1·0
ட்டொலுவின்	1·9	1·9	1·0
1-ஆக்டீன்	7·7	8·0	0·95

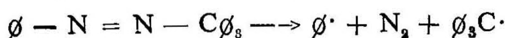
கரைப்பான்கள், மெத்தில் உறுப்புகளுடன் வினைபுரியும் வீரியத் தன்மையில், இருநிலைகளிலும் ஒன்றுகவே (ஏறக்குறைய) இருத்தலைக் காண்க. எனவே மெத்தில் உறுப்புகள் எந்தவிதமான கரைப்பான் செயல்களினாலும் (solvent effect) பாதிக்கப் படுவதில்லை என அறிகிறோம். இவை மிகக் குறைந்த அளவே கரைப்பான்களுடன் இடையீட்டில் (interaction) ஈடுபடுகின்றன.

மெத்தில் உறுப்புகள் ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுப்பதற்கான சார்பு வேகவீதங்களைக் கண்டறிந்தது போலவே, வேறு பல உறுப்புகளுக்கும் கண்டறியப்பட்டுள்ளது. கீழே அட்டவணையில் காட்டப்பட்டுள்ள புள்ளி விபரங்கள், பல்வேறு உறுப்புகளிடம் ஹைட்ரஜன் வழங்கிகள் காட்டும் சார்பு வீரியத் தன்மைகளைக் குறிப்பனவாகும். வினைகள் திரவநிலையில் நடத்தப்படுகின்றன.

ஹைட்ரஜன் வழங்கி	மெத்தில் 65°C	ஃபெனில் 60°C	t-பியூட் டாக்சி 40°C	குளோ-ரின் அணுக்-கள் 40°C	புரோ-மின் அணுக்-கள் 40°C
சைக்ளோ-ஹெக்சேன்	—	1·0	1·5	2·0	0·004
ட்டொலுவின்	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
எத்தில் பென்சீன்	4·1	4·6	3·2	2·5	17·2
ஐசோபுரொப்-பைல் பென்சீன்	12·9	9·7	6·9	5·5	37·0

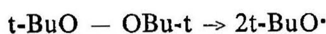
குறிப்பு: இங்கு தரப்பட்டுள்ள வீரியத் தன்மைக்குரிய மதிப்புகள் எல்லாம் ஒரு ஹைட்ரஜனுக்கு எவ்வளவு என கணக்கிடப்பட்டவையேயாகும்.

ஃபெனில் அசோடிரைஃபெனில்மீத்தேனை வெப்பச் சிதைவுக்கு உட்படுத்தி, ஃபெனில் உறுப்புகளை உண்டாக்கலாம்.



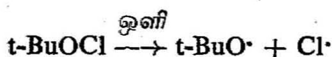
$$\phi - N = N - C\phi_3 \longrightarrow \phi^\cdot + N_2 + \phi_3C^\cdot$$

t-பியூட்டைல் பெராக்ஸைடை வெப்பச்சிதைவு அடையச் செய்தால், t-பியூட்டாக்சி உறுப்புகள் உண்டாகின்றன.

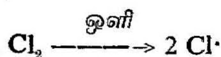


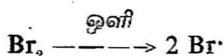
$$t\text{-}BuO - OBu\text{-}t \rightarrow 2t\text{-}BuO^\cdot$$

இவற்றை, t-பியூட்டைல் ஹைப்போகுளோரைட்டின் ஒளி வேதிச் சிதைவினாலும் தோற்றுவிக்கலாம்.



குளோரின், புரோமின் ஆகியவற்றின் மூலக்கூறுகளை ஒளி வேதிச் சிதைவுக்கு உட்படுத்தி, அவற்றின் அணுக்களை உண்டாக்கலாம்.

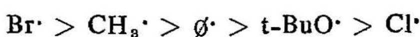




இங்கு அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ள எல்லா தனி உறுப்புகளும் பென்சைலிக் (benzylic) ஹைட்ரஜன் அணுக்களைப் பிரித்தெடுப்பதில்

மூவிணைய > ஈரிணைய > ஓரிணைய

என்ற வரிசையைக் காட்டுகின்றன. பென்சைலிக் ஹைட்ரஜன் அணுக்களை இத்தனி உறுப்புகள் தேர்ந்தெடுக்கும் திறன் வரிசை பின்வருமாறு:

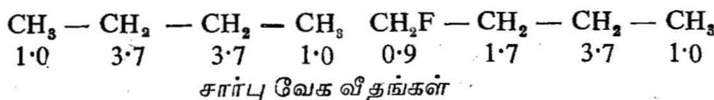


பிரித்தெடுக்க வேண்டிய ஹைட்ரஜன் அணுக்களைத் தேர்ந்தெடுப்பதில், மற்ற எல்லா உறுப்புகளைக் காட்டிலும் புரோமின் அணுக்கள் சிறந்து விளங்குகின்றன.

முனைவு விளைவுகள் (Polar Effects)

மின்னேற்றம் கொண்ட அயனிகள் ஒரு வினையில் பங்கு பெறும்போது, முனைவு விளைவுகளால் அவ்வினை பாதிக்கப்படுகிறது. ஆனால், சாதாரணமாக உறுப்புகளை நோக்குமிடத்து அவை இதுபோன்ற முனைவு விளைவுகளால் வினையை பாதிக்காது என்று நினைக்கலாம்; மேலும் வினைபொருள்களின் எலக்ட்ரான் அமைப்பு தன்மையினாலும் இவ்வுறுப்புகள் பாதிக்கப்படமாட்டா எனக் கருதுகிறோம். இதுவே பெரும்பாலும் நிகழ்வதாகும்; ஆனால், சில சமயங்களில் முனைவு செயல்களினால் தனி உறுப்பு வினைகள் அதிக அளவில் விளைவுகளைக் காட்டுகின்றன. சான்றாக. பியூட்டேன், 1-ஃபுளூரோபியூட்டேன் ஆகிய சேர்மங்களின்

வெவ்வேறு இடங்களிலிருந்து ஹைட்ரஜன் அணுக்களைப் பிரித்தெடுப்பதில், குளோரின் அணு காட்டும் சார்பு வேகவீதங்கள் கீழே காட்டப்பட்டுள்ளது :



$$\begin{array}{cccccccc} CH_3 - & CH_2 - & CH_2 - & CH_3 & CH_2F - & CH_2 - & CH_2 - & CH_3 \\ 1{\cdot}0 & 3{\cdot}7 & 3{\cdot}7 & 1{\cdot}0 & 0{\cdot}9 & 1{\cdot}7 & 3{\cdot}7 & 1{\cdot}0 \end{array}$$

சார்பு வேக வீதங்கள்

பியூட்டேன் சேர்மத்திற்கான புள்ளிவிபரங்களை நோக்கினால், குளோரின் அணுக்கள் ஓரிணைய ஹைட்ரஜன்களைவிட ஈரிணைய ஹைட்ரஜன்களை தேர்ந்தெடுத்து பிரிக்கும் திறன் தெளிவாகும். இங்ஙனம் தெர்ந்தெடுத்தலுக்குக் காரணம், ஓரிணைய C — H பிணைப்புகளைவிட ஈரிணைய C — H பிணைப்புகள் வலுக்குறைந்தவைகளாக இருப்பதேயாகும். இந்த தேர்ந்தெடுக்கும் திறன் 1-ஃபுளுரோபியூட்டேனில், ஃபுளுரினிலிருந்து தூரமாக உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களை பிரித்தெடுப்பதில் மாறாமல் காணப்படுகிறது; ஆனால் ஃபுளுரினுக்கு மிக அருகாமையில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களைப் பிரித்தெடுப்பதில் காணப்படவில்லை. இதற்கு மாறாக ஃபுளுரினுக்கு அருகிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களைத் தாக்கும் வேகம் குறைந்து (3·7 லிருந்து 1·7) காணப்படுகிறது. இதற்குக் காரணம் பின்வருமாறு : ஃபுளுரின் அணுவின் எலக்ட்ரான் கவர் தன்மையினால், அதனருகிலுள்ள கார்பன்மீது எலக்ட்ரான் அடர்வு குறைந்து விடுகிறது. எனவே, எலக்ட்ரான் அடர்வை நாடிவரும் குளோரின் அணுக்கள் அடர்வு குறைந்த கார்பன் மீது தாக்குதலைக்காட்ட விரும்புவதில்லை.

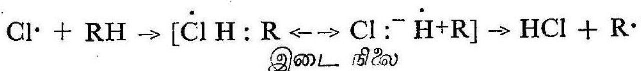
புரொப்பயானிக் அமிலத்திலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களைத் தேர்ந்து பிரித்தெடுப்பதில் Cl·, CH_3· ஆகிய இரு உறுப்புகளும் காட்டும் திறன்களை ஒப்பிட்டு கீழே அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

சார்பு தேர்ந்தெடுத்தல் திறன்	$CH_3 -$ β	$CH_2 - CO_2H$ α
CH_3·	1	7 8
Cl·	30	1

மெத்தில் உறுப்புகள், β-ஹைட்ரஜனைவிட α-ஹைட்ரஜனை 7·8 பங்கு அதிவேகமாக தாக்குகின்றன; ஆனால் குளோரின் அணுக்கள், β-ஹைட்ரஜனைவிட α-ஹைட்ரஜன் அணுவை 30 பங்கு குறைந்த வேகத்தில் தாக்குகின்றன. இவற்றை

விளக்க, கார்பாக்சில் தொகுதியின் எலக்ட்ரான் கவர் பண்பை எடுத்துக்கொள்ளலாம். கார்பாக்சில் தொகுதியின் எலக்ட்ரான் ஈர்ப்பு தன்மையினால் அதனருகில் உள்ள கார்பன்மீது எலக்ட்ரான் ஈர்ப்பு தன்மையினால் அதனருகில் உள்ள கார்பன்மீது எலக்ட்ரான் அடர்வு குறையும். எனவே, எலக்ட்ரான்களை விடும் (release) தன்மைகொண்ட மெத்தில் உறுப்புகள் கார்பாக்சில் தொகுதிக்கு அருகிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களைத் தாக்குகின்றன; குளோரின் அணுக்கள் எலக்ட்ரான் கவர் தன்மையைப் பெற்றிருப்பதால், இவற்றின் தாக்குதல் கார்பாக்சில் தொகுதியிலிருந்து தூரமாக உள்ள β-ஹைட்ரஜன் அணுக்கள்மீது நிகழ்கிறது. அயனி வினைகளில் கூறுவதுபோல இத்தனி உறுப்பு வினைகளிலும், மெத்தில் உறுப்புகளை கருகவர் (nucleophilic) உறுப்புகள் என்றும் குளோரின் உறுப்புகளை (அணுக்களை) எலக்ட்ரான் கவர் (electrophilic) உறுப்புகள் என்றும் கூறலாம்.

இடைநிலையில், அயனிகள் இருப்பது போன்ற உடனிசைவு அமைப்புகளை காட்டுவதன் மூலம் தனி உறுப்பு வினைகளில் நிகழும் முனைவு விளைவுகளை விளக்கலாம். சான்றாக, எதிர்மின் தன்மைக்கொண்ட குளோரின் அணு ஹைட்ரோகார்பன் RH-ஐ தாக்குதலை பின்வருமாறு காட்டலாம் :



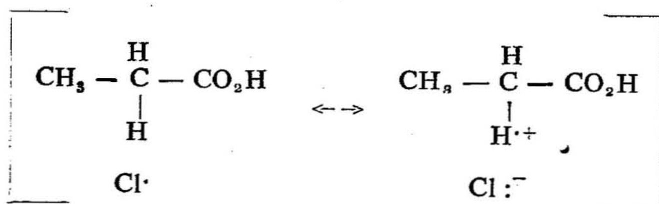
$$Cl^{\cdot} + RH \rightarrow [\dot{Cl}\,H : R \longleftrightarrow Cl:^{-}\ \dot{H}^{+}R] \rightarrow HCl + R^{\cdot}$$

இடை நிலை

இந்த, மின்னேற்றம்-பிரிந்த (charge-separated) உடனிசைவு அமைப்பில் எதிர்மின்னேற்றம் குளோரின் அணுமீது காணப்படுகிறது; ஏனெனில் ஹைட்ரஜன் அல்லது ஆல்கைல் தொகுதியைவிட குளோரின் அணுவே அதிக எலக்ட்ரான் கவர் ஆற்றலைக் கொண்டுள்ளது. இந்த மின்னேற்ற பிரிவைக்கொண்ட உடனிசைவு அமைப்பைக் கொண்டு நம்மால் ஊகித்து கூற முடிவது : (i) ஆல்கைல் தொகுதியுடன் எலக்ட்ரான் வழங்கும் தொகுதி இணைந்திருப்பின் அது, குளோரின் அணுக்களால் ஹைட்ரஜன் அணு பிரித்தெடுக்கப்படும் வேகத்தை அதிகரிக்கும்; (ii) ஆல்கைல் தொகுதியுடன் எலக்ட்ரான் ஈர்க்கும் தொகுதி இணைந்திருப்பின் அது, குளோரின் அணுக்களால் ஹைட்ரஜன் பிரித்தெடுக்கப்படும் வேகத்தைக் குறையச் செய்யும். இது, மேலே அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ள புள்ளி விபரங்களுடன் ஒத்து இருத்தலைக் காண்க. இங்கு புரொப்பயானிக் அமிலத்தில் எலக்ட்ரான் கவரும் கார்பாக்சில் தொகுதி, அதனருகில் உள்ள

ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் பிரித்தெடுக்கப்படுவதின் வேகத்தை குறையச் செய்திருக்கிறது.

புரொப்பயானிக் அமிலம் குளோரின் அணுக்களுடன் வினை புரியும்போது தோன்றும் இடைநிலையை கீழ்க்கண்டவாறு காட்டலாம்.



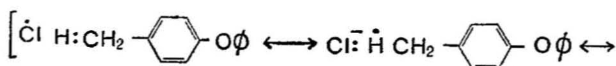
இடை நிலை

இனி, பதிலீடு அடைந்த ட்டொலுவின்கள், குளோரின் அணுக்களுடன் வினைபுரிவதின் வேகவீதத்தைக் காண்போம். கீழே காட்டியுள்ளபடி, எலக்ட்ரான் வழங்கும் p-ஃபெனுக்சி (p-pheoxy) தொகுதி வினை வேகத்தை அதிகரிக்கிறது; எலக்ட்ரான் p-நைட்ரோ தொகுதி வினைவேகத்தை குறையச் சேய்கிறது.

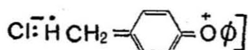


X	சார்பு வேக வீதம்
øO	2·5
H	1·0
NO_2	0·3

p-ஃபெனுக்சி தொகுதி எங்ஙனம் வினைவேகத்தை அதிகரிக்கிறது என்பதை, மின்னேற்ற-பிரிவு உடனிசைவு அமைப்புகள், இடைநிலையில் தோன்றுவதாக எழுதுவதன் மூலம் விளக்கலாம்.

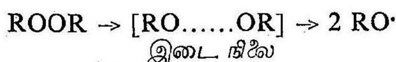


இடை நிலை

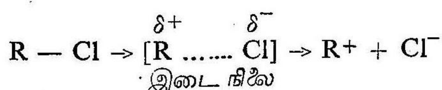


கரைப்பான்களினால் நிகழும் விளைவுகள்
(Solvent Effects)

தனி உறுப்பு வினைகளில், கரைப்பான்களினால் நிகழும் விளைவுகள் மிகக் குறைவாகவே உள்ளன. ஆனால் அயனி வினைகளில் இவ்விளைவுகள் அதிகமாகக் காணப்படுகின்றன. எனவே, கரைப்பான்களினால் உண்டாக்கப்படும் விளைவுகள் மிகக் குறைவாக இருப்பின் வினை தனி உறுப்பு வழி முறையில் நிகழ்கிறது என அறியலாம். தனி உறுப்பு வினைகளில் கரைப்பான்களால் உண்டாக்கப்படும் விளைவுகள் குறைவாக இருத்தலை விளக்க பின் வரும் எடுத்துக்காட்டை எடுத்துக் கொள்ளலாம். **ஆல்கைல் பெராக்ஸைடுகள்,** பென்சீன், அமைன்கள் மற்றும் பல கரைப்பான்களைக் கொண்டு உண்டாக்கப்பட்ட கரைசல்களில் எந்த வேக வீதத்தில் பிரிகை அடைகின்றனவோ, அதே வேகத்தில் தான் வாயு நிலையிலும் பிரிகை அடைகின்றன.



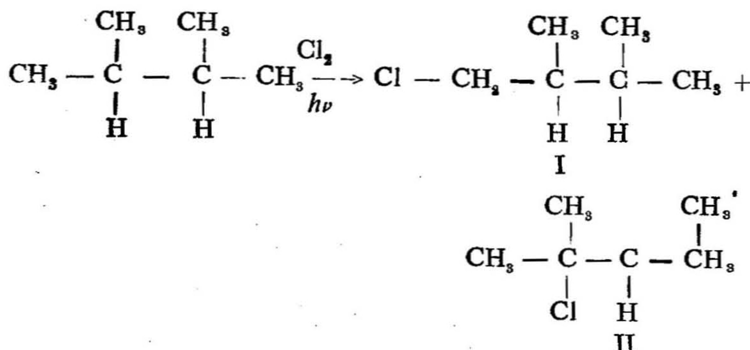
இங்கு, இடைநிலையில் மிகமிகக் குறைந்த அளவே மின் பிரிகை நிகழக்கூடும் என்பது தெளிவு. எனவே கரைப்பானின் முனைவு மூலக்கூறுகளுக்கு (polar molecules) மேற்கண்ட பிரிகையை செயல்படுத்த வாய்ப்பில்லை. இதற்கு மாறாக, **ஆல்கைல் ஹாலைடுகள்** அயனிகளாகப் பிரிதல், வாயுநிலையைவிட நீர்போன்ற முனைவு கரைப்பான்களில் 10^{100} பங்கு வேகமாக நடைபெறுகிறது.



இத்தகைய அயனி வினைகளில், இடை நிலையின்போது மின் பிரிகை அடைதல் மிகுதியாக நிகழ்கிறது. எனவே முனைவு மூலக்கூறுகள் இப்பிரிகையை நிலைநாட்டி (stabilise) வினைவேக வீதத்தை அதிகரிக்கின்றன.

தனிஉறுப்பு வினைகளில் கரைப்பான்களைப் பயன்படுத்துவதால் குறிப்பிடத்தக்க அளவில் மாற்றம் எதுவும் நிகழ்வதில்லை எனக் கண்டோம்; இருப்பினும் சில தனி உறுப்பு வினைகளில், கரைப்பான்களை மாற்றும்போது நிகழும் விளைவுகள் மிகையாக உள்ளன. 2, 3-டைமெத்தில் பியூட்டேன் குளோரினேற்றம் அடைவதை இதற்கான ஒரு சிறந்த எடுத்துக்காட்டாக கூறலாம்.

இங்கு கரைப்பானை மாற்றும்போது விளைபொருள்களின் அளவு பெரிதும் மாற்றப்படுகிறது. கீழே தரப்பட்டுள்ள அட்டவணையை நோக்கின் இக்கருத்து புலனாகும். 2, 3-டைமெத்தில் பியூட்டேன் குளோரினேற்றம் அடைவதின் விளைபொருள் பங்கீடு :

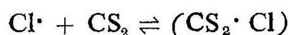


கரைப்பான்	%I	%II
கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு	60	40
பென்சீன்	10	90
கார்பன் டைசல்ஃபைடு	5	95

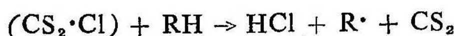
மூவிணைய C — H பிணைப்புகள் ஓரிணைய C — H பிணைப்புகளைவிட வலுக் குறைந்தவைகளாகும். எனவே, மூவிணைய C — H பிணைப்புகள் எளிதில் முறியும். 2, 3-டைமெத்தில் பியூட்டேனில், 1, 2 ஓரிணைய ஹைட்ரஜன்களும் இரண்டு மூவிணைய ஹைட்ரஜன்களும் உள்ளன. கார்பன்டெட்ரா குளோரைடைக் கரைப்பானாக பயனுக்கும்போது, குளோரின் அணு மிகுந்த வீரியத்துடனும் குறைந்த தேர்ந்தெடுக்கும் திறனுடனும் காணப்படுகிறது. இதன் காரணமாக அதிக எண்ணிக்கைக் கொண்ட ஓரிணைய ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் பதிலீடு அடைவதால், ஓரிணைய குளோரைடு அதிக அளவில் உண்டாகிறது (ஓரிணைய குளோரைடு — 60%; மூவிணைய குளோரைடு — 40%).

இனி, பென்சீன், கார்பன் டைசல்ஃபைடு ஆகிய கரைப்பான்களைப் பயனுக்கும்போது விளைபொருளின் பங்கீடு எவ்வாறு இருக்கிறது எனப்பார்ப்போம். அட்டவணையிலிருந்து, இவ்விரு கரைப்பான்களைப் பயன்படுத்தும்போது முக்கிய விளைபொரு

ளாகக் கிடைப்பது மூவிணைய குளோரைடு (90%; 95%) என்று அறிகிறோம். இங்கு, பென்சீன், கார்பன் டைசல்ஃபைடு ஆகிய ஆகிய இரு கரைப்பான்களும் குளோரின் அணுவுடன் அணைவு (complex) கொண்டு, அதனை நிலைப்படுத்துகிறது. இங்ஙனம் நிலைப்படுத்தப்பட்ட குளோரின் அணு, தனியாக உள்ள குளோரின் அணுவைக் காட்டிலும் சிறந்த தேர்ந்தெடுப்பானாக உள்ளது. எனவே, மூவிணைய குளோரைடு மிகை அளவில் உண்டாவதற்கான காரணம் விளங்குகிறது. கார்பன் டைசல் ஃபைடில் அணைவு கொண்டு நிலைபட்ட குளோரின் அணுவின் வினையை, கீழ்க்கண்டவாறு காட்டலாம் :



$$Cl\cdot + CS_2 \rightleftharpoons (CS_2\cdot Cl)$$

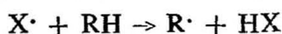


$$(CS_2\cdot Cl) + RH \rightarrow HCl + R\cdot + CS_2$$

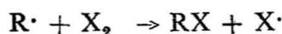
கரைப்பான்களை மாற்றுவதால், விளைபொருளின் அளவில் உண்டாகும் மாற்றம், கரைப்பான்களின் மின்கோடு புகு ஊடக (எண்கள் dielectric constants) வேறுபட்டிருத்தலால் அல்ல என்பதைக் கவனிக்க வேண்டும்; இதற்கு மாறாக, உறுப்புகள் கரைப்பானுடன் குறிப்பிடத் தகுந்த வகையில் இடையீட்டை மேற்கொள்வதேயாகும். பெரும்பாலான தனி உறுப்பு வினை களின் வேகவீதங்கள் கரைப்பானின் மின்கோடு புகு ஊடக எண்ணைச் சார்ந்து இல்லாமலேயே இருக்கின்றன.

12. ஹாலஜனேற்றம்
(Halogenation)

ஒரு பூரித ஹைட்ரோகார்பன் ஹாலஜனேற்றம் அடைவது, சங்கிலித்தொடர் வினைவழி முறையில் நிகழ்கிறது என முதல் அத்தியாயத்திலேயே பார்த்தோம்.



$$X^{\cdot} + RH \rightarrow R^{\cdot} + HX$$



$$R^{\cdot} + X_2 \rightarrow RX + X^{\cdot}$$

இதுபோன்ற எடுத்துக்காட்டுகள் பல, முன் அத்தியாயங்களில் கொடுக்கப்பட்டிருந்த போதிலும், இவ்வத்தியாயத்தில் மிகவும் விரிவான முறையில் காணலாம்.

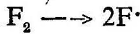
ஃபுளூரினேற்றம் (Fluorination)

ஃபுளூரின் கரிம மூலக்கூறுகளுடன் மிகத்தீவிரமாக வினைப்படுகிறது; ஆகையால் கரிமஃபுளூரைடுகளைத் தயாரிக்க பொதுவாக நேரடி முறையைப் பயன்படுத்துவதில்லை; இருப்பினும் ஃபுளூரினை, நைட்ரஜன் போன்ற மந்தவாயுடன் கலந்து ஆவிநிலையில் ஃபுளூரினேற்றம் நடைபெறச் செய்யலாம். வினைகள் மிக வேகமாகவும் வெப்பம் வெளிவிடுபவைகளாகவும் காணப்படுகின்றன. வினைபொருள்கள், எல்லா வகை பாலிஃபுளூரோ சேர்மங்களாகவும் உள்ளன. சங்கிலித்தொடர் வரிசையின் இருபடிகளும் மிகவும் வெப்பம் வெளிவிடு வினைகளாக உள்ளன. சான்றாக, மீத்தேன் ஃபுளூரினேற்றம் அடைதலுக்கான வினை வெப்பங்கள் (heat of reaction) பின்வருமாறு :

	ΔH (கி. கலோரி/மோல்)
 $F^{\cdot} + CH_4 \rightarrow HF + {}^{\cdot}CH_3$	— 32
 $CH_3^{\cdot} + F_2 \rightarrow CH_3F + F^{\cdot}$	— 70

ஃபுளூரினேற்றம் இருட்டில் $-80°C$ வெப்ப நிலையிலும் நடைபெறுகிறது. இனி ஃபுளூரினேற்றத்தைத் தொடங்கிவைக்கத் தேவைப்படும் ஃபுளூரின் தனி உறுப்பை உண்டாக்க, பயன்படும் முறைகளைக் காணலாம்.

(i) கீழே காட்டியதுபோல், ஃபுளூரின் மூலக்கூறு சமப்பிளவு அடைதல் அதிக வெப்பம் கொள்வினையாக உள்ளது.



$$F_2 \longrightarrow 2F^{\cdot} \qquad \Delta H = 37 \text{ கி. கலோரி/மோல்}$$

(ii) ஃபுளூரின் மூலக்கூறும் கரிமமூலக்கூறும் வினைபுரிந்து தனி உறுப்பு உண்டாதல்: இதை மூலக்கூறினால் தூண்டப்படும் சமப்பிளவு (molecule-induced homolysis) என்கிறோம்.



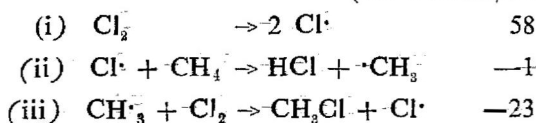
$$F_2 + CH_4 \rightarrow HF + F^{\cdot} + {}^{\cdot}CH_3$$

$$\Delta H = D(F-F) + D(CH_3-H) - D(H-F)$$
$$= 37 + 102 - 134 = 5$$

இவ்வினை, 5 கி. கலோரி/மோல் வெப்பத்தைதான் வெப்ப வினையாகப் (ΔH) பெற்றுள்ளது. இவ்வாறில்லாமல் ஃபுளூரின் மூலக்கூறு மட்டும் தனியாக சமப்பிளவு அடைவதற்குத் தேவைப்படும் வெப்பம் 37 கி. கலோரி/மோல் ஆகும். எனவே ஃபுளூரினேற்றத்தில் வினையைத் துவங்கி வைப்பதற்காக, மேற்கண்டது போன்ற இருமூலக்கூறு வினைதல் முறையை (bimolecular process) தெரிவிக்கப்பட்டுள்ளது. மில்லரும் அவரைச் சார்ந்தவர்களும் ஃபுளூரின் மூலக்கூறுகள் நேரடியாக, கரிம மூலக்கூறுகளுடன் வினைபுரிந்து தனி உறுப்புக்களை உண்டாக்குகின்றது என்பதை நிரூபித்து காட்டியுள்ளனர். இதுபோன்ற வினையில் ஃபுளூரின் அல்லாது வேறு ஹாலஜன்கள் பங்கு பெறுமாயின் வினை குறைந்தது 50 கி. கலோரி/மோல் அளவிற்காவது வெப்பம் உட்கொள்ளும் வினையாக இருக்கும்.

குளோரினேற்றம் (Chlorination)

குளோரின் அணு, ஃபுளூரின் அணுவைவிட குறைந்த வீரிய தன்மையுடையது. சங்கிலித் தொடர்வினை முறையில் பூரித ஹைட்ரோகார்பன்களில் குளோரினேற்றம் நிகழ்கிறது. ஹைட்ரோகார்பனும் குளோரினும் கலந்த கலவையை 200°C வெப்பநிலைக்கு சூடுசெய்தால் ஒரு சங்கிலித் தொடர்வினை நிகழ்கிறது.



ΔH
(கி. கலோரி/மோல்)

(i) $Cl_2 \rightarrow 2\,Cl\cdot$ 58

(ii) $Cl\cdot + CH_4 \rightarrow HCl + \cdot CH_3$ —1

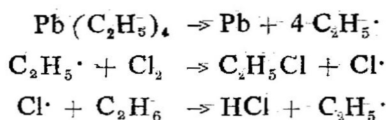
(iii) $CH_3\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$ —23

ஹைட்ரோகார்பனும் குளோரினும் கலந்த கலவையை 4875Åக்கு குறைந்த அலை நீளத்தையுடைய ஒளியைக் கொண்டு தாக்கினாலும் மேற்கண்ட சங்கிலித் தொடர்வினை நிகழ்கிறது.

$$D(Cl - Cl) = 58,\ D(CH_3 - H) = 102,$$
$$D(H - Cl) = 103,$$

$D(CH_3 - Cl) = 81$, ஆகிய பிணைப்பு ஆற்றல்களிலிருந்து மேலே காட்டப்பட்டுள்ள மூன்று வினைகளுக்கும் வினை வெப்பங்களைக் கணக்கிடலாம். இங்ஙனம் கணக்கிட்டு அறிந்த வினை வெப்பங்களையே (ΔH) ஒவ்வொரு வினைக்கும் எதிரே காட்டப்பட்டுள்ளது. சங்கிலித்தொடர் வினைகளில் குறிப்பிடத்தகுந்த அளவில் வெப்பம் வெளிவிடும் வினையாக இருப்பது ஒரே ஒரு வினைதான் (iii).

ஒளி தூண்டலினால் பூரித ஹைட்ரோகார்பன் குளோரினேற்றம் அடைவது, வினை தனி உறுப்புகளைக் கொண்டிருக்க வேண்டும் என்பதைக் காட்டுகிறது. மேலும் அதிக அளவில் வினைபொருள் உண்டாவது, குளோரினேற்றம் சங்கிலித் தொடர் வினை முறையில் நிகழ்கிறது என்பதைக் காட்டுகிறது. குளோரினும் மீத்தேனும் கலந்த கலவையைச் சுமார் 140°C சூடு செய்தால் பதிலீடு வினை நிகழ்வதில்லை; ஆனால் கலவையுடன் சிறிது லெட்டெட்ரா எத்தில் சேர்மத்தைச் சேர்த்ததும் வினை மிக வேகமாக நிகழ்ந்து முடிவு நிலையை அடைகிறது. இங்கு லெட் டெட்ராஎத்தில் சிதைந்து வழங்கும் எத்தில் உறுப்பு, வினையைத் தொடங்கி வைக்கிறது.



$$Pb(C_2H_5)_4 \rightarrow Pb + 4\,C_2H_5\cdot$$
$$C_2H_5\cdot + Cl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + Cl\cdot$$
$$Cl\cdot + C_2H_6 \rightarrow HCl + C_2H_5\cdot$$

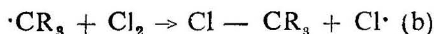
இச்சங்கிலித் தொடர்வினைக்கு, ஆக்ஸிஜன் ஒரு தீவிரமான தடுப்புப் பொருளாக உள்ளது; எத்தில் உறுப்புக்களுடன் வினை

பட்டு, $C_2H_5 - O - O\cdot$ உறுப்பை உண்டாக்கும் திறன், ஆக்ஸிஜனுக்கு அதிகமாக இருத்தலே இதற்குக் காரணம் எனக் கொள்ளலாம். இந்த $C_2H_5 - O - O\cdot$ உறுப்பு, $Cl\cdot$ உறுப்பைப் போல ஈத்தேனிலிருந்து ஹைட்ரஜனைச் சிறப்பாக நீக்குவதில்லை.

பூரித ஹைட்ரோகார்பன் குளோரினேற்றம் அடைவது கீழ் கண்டவாறு இருவழி முறைகளில் நிகழக்கூடும்.



வழி (i) $Cl\cdot + H - CR_3 \rightarrow HCl + \cdot CR_3$ (a)



$\cdot CR_3 + Cl_2 \rightarrow Cl - CR_3 + Cl\cdot$ (b)



வழி (ii) $Cl\cdot + H - CR_3 \rightarrow Cl - CR_3 + H\cdot$ (c)

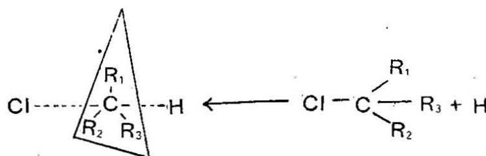


$H\cdot + Cl_2 \rightarrow H - Cl + \cdot Cl$ (d)

இவ்விரு வழிமுறைகளில் எது உண்மையில் நிகழ்கிறது என்பதை பின்வரும் முறையைக் கொண்டு நிரூபித்துக் காட்டப் பட்டுள்ளது.

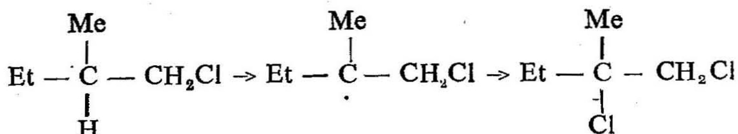
முதல் வழியில் $\cdot CR_3$ என்ற உறுப்பு தோன்றுகிறது (a). ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய (optically active) ஹைட்ரோ கார்பனை $HCR_1R_2R_3$, எடுத்துக்கொண்டிருப்பின் உண்டாகும் தனி உறுப்பு $\cdot CR_1R_2R_3$ ஆகும். இவ்வுறுப்பு ஒருதள உரு வமைப்பைப் பெற்றிருக்க வேண்டும். ஆகவே இது குளோரின் மூலக்கூறுடன் வினைபுரியும் போது (b) ஒரு சுழிமாய் (racemic) விளைபொருளைத்தான் உண்டாக்க வேண்டும்.

அவ்வாறில்லாமல், இரண்டாம் வழியில் (c) காட்டியதுபோல வினை நிகழுமானல், அதாவது வால்டன் இடவலமாற்ற முறையில் நிகழுமானல் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய விளைபொருளே உண்டாக வேண்டும். இடவலமாற்றம் கீழே காட்டப்பட்டுள்ளது போன்ற ஒரு இடைநிலை (transition state) வழியே நிகழ்கிறது.



மேற்கண்டவற்றிலிருந்து வினை ஹைட்ரோகார்பன் தனி உறுப்பு உண்டாகும் வழிமுறையில் (வழி முறை i) நிகழ்ந்தால்

ஒளிசுழற்றும் தன்மையற்ற விளைபொருள் உண்டாகும் என்றும், இரண்டாம் வழிமுறையில் நிகழ்ந்தால் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய விளைபொருள் உண்டாகும் என்றும் அறிகிறோம். இக் கருத்தினை சோதனை மூலம் நிரூபித்தும் காட்டப்பட்டுள்ளது. டைபென்சாயல் பெராக்ஸைடு முன்னிலையில் சல்ஃபூரைல் குளோரைடைக்கொண்டு ஒளிசுழற்றும் அமைல் குளோரைடை குளோரினேற்றம் அடையச்செய்தால் கிடைக்கும் விளைபொருள் (1 : 2-டைகுளோரோ-2 மெத்தில் பியூட்டேன்) ஒளி சுழற்றும் தன்மை அற்றே காணப்படுகிறது. எனவே குளோரினேற்ற வினை, முதல் வழி முறையிலேயே, அதாவது ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்பு தோன்றும் வழி முறையிலேயே நிகழ்ந்திருக்க வேண்டும் என அறிகிறோம்.



அமைல் குளோரைடு — 1 : 2-டைகுளோரா-2-மெத்தில் பியூட்டேன்

கரிம மூலக்கூறுகள் குளோரினேற்றம் அடைவதால், விளையும் விளைபொருள்களின் தன்மையைப்பற்றி அறியப்பட்டுள்ள சில விபரங்கள் பின்வருமாறு: 1. உண்டாக முடிகிற எல்லாவகை மோனோகுளோரைடும் உண்டாகிறது.

2. குளோரினேற்றத்தின்போது கார்பன்கூடு அமைப்பில் (skeleton) இடமாற்றங்கள் நிகழ்வதில்லை.

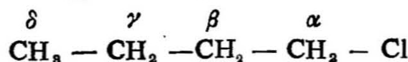
3. மூவிணைய > ஈரிணைய > ஓரிணைய ஹைட்ரஜன், என்ற வரிசை வீதத்தில் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் பதிலீடு அடைகின்றன.

4. வெப்பநிலை உயரும்போது இவற்றின் சார்பு பதிலீடு வீதங்கள் 1 : 1 : 1 என்ற விகிதத்தை நெருங்குகிறது.

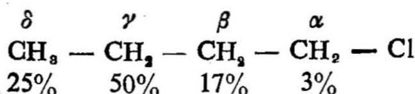
5. எந்த ஒரு கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையிலும் திரவநிலை குளோரினேற்றம் ஆவிநிலை குளோரினேற்றத்தைவிட அதிக வீதங்களிலேயே நடைபெறுகிறது.

6. ஈரம், ஒளி ஆகியவற்ருல் இந்த விகிதங்கள் பாதிக்கப் படுவதில்லை.

ஹைட்ரோகார்பனில் பதிலீடு அடைந்துள்ள ஒரு குளோரின் அணு, அந்த ஹைட்ரோகார்பன் மேலும் பதிலீடு அடைவதை பாதிக்கிறது. n—பியூட்டைல் குளோரைடை



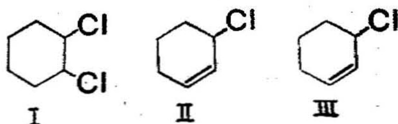
எடுத்துக் கொள்வோம். α-கார்பனுடன் இணைந்துள்ள குளோரின், அதே கார்பன் மீதும் அதை அடுத்துள்ள கார்பன் மீதும் (β) குளோரினேற்றம் நிகழும் அளவை குறைக்கச் செய்கிறது; γ-கார்பன்மீது குளோரினேற்றம் நிகழ்வதை குறைந்த அளவே குறைக்கச் செய்கிறது. சான்ருக, η-பியூட்டைல் குளோரைடை 35-40°C வெப்பநிலையில் ஒளிவேதி முறையில் குளோரினேற்றம் அடையும் படிச் செய்தபோது, ஒவ்வொரு கார்பன்மீதும் நிகழ்ந்த பதிலீட்டின் சதவீதம் பின் வருமாறு :



குளோரினேற்றம் அடைவது α-கார்பனில் குறைவாகவும் γ-கார்பனில் அதிகமாகவும் இருத்தலைக் காண்க. α-கார்பன் மீது ஏற்கனவே உள்ள குளோரின் அணுவின் எலக்ட்ரான் கவரும் இன்டக்ட்டிவ் விளைவே (inductive effect) இதற்குக் காரணம் ஆகும். இக்குளோரின் அணு அருகிலுள்ள α, β-கார்பன் அணுக்களின் மீதுள்ள எலக்ட்ரான் அடர்வைக் குறைத்து விடுகிறது. அதனுல் எலக்ட்ரான் அடர்வை நாடிவரும் குளோரின் அணுவினுல் α, β-கார்பன் அணுக்கள் தாக்குதலுக்கு உட்படும் வீதமும், குறைந்துவிடுகிறது. α-கார்பன் அணுவிலுள்ள குளோரினிலிருந்து γ-கார்பன் தூரத்தில் இருப்பதால் அதன் எலக்ட்ரான் அடர்வு α, β-கார்பன் அணுக்கள் மீதுள்ளதைவிட அதிகமாக இருக்கும். எனவே எலக்ட்ரான் கவரும் குளோரினுல் γ-கார்பன் எளிதில் தாக்குண்டு, அதிக அளவில் குளோரினேற்றம் அடைகிறது.

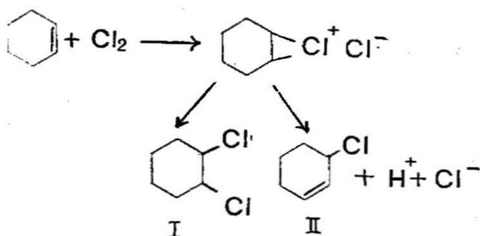
திரவநிலை, வாயுநிலை ஆகிய இரு நிலைகளிலும் குளோரினேற்றம் நிகழும்படிச் செய்யலாம். திரவ நிலையில் மூலக்கூறு தூண்டலினுல் நிகழும் சமப்பிளவு முக்கியத்துவம் வாய்ந்ததாக

உள்ளது. சான்றாக, 25°Cல் ஒளியின்றியே குளோரின் மிக வேகமாக சைக்ளோஹெக்சீன் சேர்மத்துடன் வினைபுரிந்து மூன்று வினை பொருள்களை உண்டாக்குகிறது.



மேற்கண்ட வினையின்போது ஆக்ஸிஜன் போன்ற ஒரு தடுப்புப்பொருள் இருப்பின், விளைபொருள் III உண்டாவது இல்லை. இம்மூன்று விளைபொருள்களும் உண்டாவதைச் சிறந்த முறையில் விளக்குவதாக இருப்பது, தனி உறுப்பினால் சைக்ளோ ஹெக்சீன் குளோரினேற்றம் அடைவதாகும். தடுப்புப் பொருள் முன்னிலையில் விளைபொருள் III மட்டும் உண்டாகாமல், மற்ற இரு விளை பொருள்களும் உண்டாவது அவை அயனிமுறையிலும் உண்டாகின்றன என்பதைக் காட்டுகிறது.

I, II ஆகிய விளைபொருள்களை உண்டாக்கும் அயனி வினைகளின் வினைவழி முறை பின்வருமாறு :



விளைபொருள் III அயனி வினைவழி முறையில் உண்டாக வாய்ப்பில்லை; ஆனால் தனிஉறுப்பு குளோரினேற்றத்தினால் உண்டாகலாம். இந்த தனிஉறுப்புமுறை (radical process) மூலக்கூறினால் தூண்டப்படும் சமப்பிளவு முறையிலேயே நிகழ வேண்டும்; ஏனெனில், 25°C வெப்பநிலையில் குளோரின் சமப்பிளவு அடைதல் மிகக்குறைவாகவே நிகழும் அங்ஙனம் மெதுவாக தோன்றும் குளோரின் உறுப்பைக் கொண்டு, விளைபொருள் III உண்டாகும் வேகத்தை விளக்கமுடியாது. ஆகவே 25°C ல் ஒளியின்றி சைக்ளோஹெக்சீனும் குளோரின் மூலக்கூறும் வினைதலால் வேகமாக தனிஉறுப்புகள் உண்டாகின்றன என அறிகிறோம். வினையில் சைக்ளோஹெக்சேன் கலந்திருப்பின் அதுவும் குளோரினேற்றம் அடைகிறது. இது, வினையில் தனி

உறுப்புகள் பங்கு பெற்றுள்ளன என்பதை விளக்குவதாக உள்ளது. சைக்ளோஹெக்சேன் அயனிமுறையில் குளோரினேற்றம் அடைவது மிகவும் மந்தமான செயலாகும். எனவே, குளோரின் மூலக்கூறும் சைக்ளோஹெக்சேனும் வினைபுரிந்து (மூலக்கூறு தூண்டல் முறையில் சமப்பிளவு அடைதல்) தனி உறுப்புகள் உண்டாக வேண்டும் என்றும் அதனால் வினை, தனி உறுப்பு குளோரினேற்ற முறையில் நிகழ வேண்டும் என்றும் அறிகிறோம். கீழே அட்டவணையில் ஹைட்ரோகார்பன்கள் திரவ, வாயு நிலைகளில் குளோரினேற்றம் அடையும் வினை திறத்தை (reactivity) ஒப்பிட்டுக் காட்டப்பட்டுள்ளது.

40°Cல் C — H பிணைப்புகளின் குளோரினேற்ற சார்பு வினை திறங்கள் :

RH	கரைப்பான்	சார்பு வினை திறம்/H அணு
மீத்தேன்	ஆவி	0·0044
ஈத்தேன்	ஆவி	1·05
புரோப்பேன்		
ஓரிணைய H	ஆவி	1·25
ஈரிணைய H	ஆவி	4·42
பியூட்டேன்,		
ஓரிணைய H	ஆவி	1·47
ஈரிணைய H	ஆவி	5·15
ஐசோபியூட்டேன்		
ஓரிணைய H	ஆவி	1·29
மூவிணைய H	ஆவி	6·25
2, 3-டைமெத்தில் பியூட்டேன்		
ஓரிணைய H	வினை பொருள்கள்	1·0
மூவிணைய H	வினை பொருள்கள்	3·9
சைக்ளோ ஹெக்சேன்	சைக்ளோ ஹெக்சேன்	2·7
ட்டொலுவின்	சைக்ளோ ஹெக்சேன்	1·4
எத்தில் பென்சீன்		
α — H	சைக்ளோ ஹெக்சேன்	3·5
β — H	சைக்ளோ ஹெக்சேன்	1·8
ஐசோஃபுரொப்பைல் பென்சீன்		
α — H	சைக்ளோ ஹெக்சேன்	7·8
β — H	சைச்ளோ ஹெக்சேன்	2·2
t-பியூட்டைல் பென்சீன்	கார்பன்டெட்ரா குளோரைடு	0.63
டைஃபினைல் மீத்தேன்	சைக்ளோ ஹெக்சேன்	2·7
டிரைஃபினைல் மீத்தேன்	நைட்ரோ பென்சீன்	10

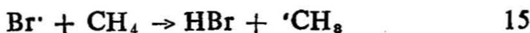
அட்டவணையை நோக்கின் ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் வினை திறம், மூவிணைய H > ஈரிணைய H> ஓரிணைய H என்ற வரிசையில் இருப்பது விளங்கும். CH_4, $\phi - CH_3$, $\phi_2\ CH_2$, ϕ_3CH என்ற வரிசைகளின் வினை திறங்கள் 1 : 320 : 615 : 2300 என்ற விகித அளவிலே காணப்படுகின்றன. CH_4, $CH_3 - CH_3$, $(CH_3)_2\ CH_2$, $(CH_3)_3\ CH$ என்ற வரிசைகளின் வினை திறங்கள் 1 : 240 : 1000 : 1400 என்ற விகித அளவிலே உள்ளன.

புரோமினேற்றம் (Bromination)

பூரித ஹைட்ரோகார்பன்கள் புரோமினேற்றம் அடைதல் குளோரினேற்றத்தைப் போன்றதேயாகும். ஆனால் புரோமின் அணுக்கள் குளோரின் அணுவைவிட மிகுந்த அளவிற்கு நிலைத் தன்மையைப் பெற்றிருப்பதால் சங்கிலித் தொடர்வினையில் புரோமின் உறுப்பு மீத்தேனுடன் வினைபுரிவது வெப்பம் கொள் வினையாக உள்ளது.


ΔH

(கி. கலோரி/மோல்)


$$Br^{\cdot} + CH_4 \rightarrow HBr + {}^{\cdot}CH_3 \qquad 15$$


$${}^{\cdot}CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3 - Br + Br^{\cdot} \qquad -21$$

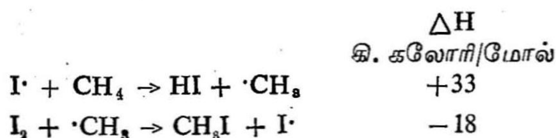
எனவே, புரோமினேற்றத்திற்கு உயர் வெப்பநிலை தேவைப் படுகிறது. கீழே அட்டவணையில் ஹைட்ரோகார்பன்கள் திரவ, வாயு நிலைகளில் புரோமினேற்றம் அடையும் வினை திறத்தை ஒப்பிட்டுக் காட்டப்பட்டுள்ளது.

40°Cல் C – H பிணைப்புகளின் சார்பு புரோமினேற்ற வினைத்திறங்கள் :

RH	நிலை	சார்வினை திறம்/ H அணு
மீத்தேன்	ஆவி	0·0007
ஈத்தேன்	ஆவி	1·0
புரொப்பேன், ஈரிணைய H	ஆவி	220
ஐசோபியூட்டேன், மூவிணைய H	ஆவி	19×10^{3}
ட்டொலுவின், $\alpha-H$	CCl_4	64×10^{3}
எத்தில் பென்சீன் $\alpha-H$	CCl_4	1×10^{6}
ஐசோபுரொப்பைல் பென்சீன் $\alpha-H$	CCl_4	$2·3 \times 10^{6}$
டைஃபினைல் மீத்தேன், $\alpha-H$	CCl_4	$0·6 \times 10^{6}$
டிரைஃபினைல் மீத்தேன் $\alpha-H$	CCl_4	$1·1 \times 10^{6}$

அயோடினேற்றம் (Iodination)

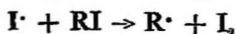
அயோடின் அணுக்கள் புரோமின் அணுக்களைவிட குறைந்த வினைதிறம் கொண்டவைகளாக உள்ளன. எனவே சங்கிலித் தொடர்வினையில் அயோடின் உறுப்பு மீத்தேனுடன் வினை புரிவது, புரோமின் மீத்தேனுடன் வினை புரிவதைவிட அதிக வெப்பம் கொள் வினையாக உள்ளது.



	ΔH கி. கலோரி/மோல்
$I\cdot + CH_4 \rightarrow HI + \cdot CH_3$	+33
$I_2 + \cdot CH_3 \rightarrow CH_3I + I\cdot$	−18

எனவே, அயோடின் அணுக்கள் ஆல்கேன்களுடன் மித வெப்பநிலையில் வினைபுரிவதில்லை. அயோடின் அணுக்கள்

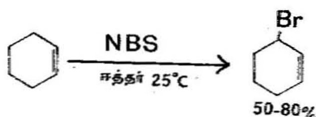
ஆல்கேன்களிலிருந்து ஹைட்ரஜனை ஈர்த்து எடுப்பது மித வெப்ப நிலையில் நடைபெருமல் இருந்தாலும், அவை ஆல்கைல் அயோடைடுகளுடன் வினைபுரிந்து அயோடினை ஈர்த்து எடுக்கின்றன.

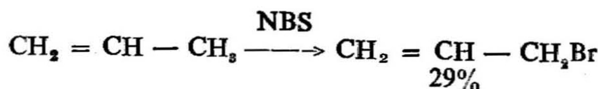


$$I^{\cdot} + RI \rightarrow R^{\cdot} + I_2$$

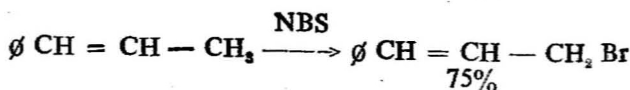
N-புரோமோசக்சினமைடைக் கொண்டு ஹாலஜனேற்றம் செய்தல்

கரிம மூலக்கூறிலிருந்து அல்லைலிக் (allylic) அல்லது பென்சைலிக் ஹைட்ரஜனை இடப்பெயர்ச்சி செய்து புரோமினேற்றம் செய்ய, N-புரோமோசக்சினமைடு ஒரு சிறந்த காரணியாகப் பயனுகிறது; நல்ல விளைச்சலுடன் வினை பொருள் உண்டாகிறது. இதனைக் கீழ்க்கண்ட உதாரணங்கள் எடுத்துக் காட்டுகின்றன:





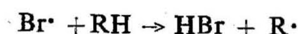
$$CH_2 = CH - CH_3 \xrightarrow{NBS} CH_2 = CH - CH_2Br \quad 29\%$$



$$\phi\, CH = CH - CH_3 \xrightarrow{NBS} \phi\, CH = CH - CH_2\, Br \quad 75\%$$

புரோமினேற்ற வினை, ஒளி மற்றும் பென்சாயல் பெராக்சைடினுல் தூண்டப்படுகிறது; மேலும் பிக்ரிக் அமிலம் மற்றும் வேறு பல தடுப்புப் பொருள்களினுல் வினையின் போக்கு தடுக்கப்படுகிறது. இவையெல்லாம் வினை, தனிஉறுப்பு வழிமுறையில் நிகழவேண்டும் என்பதைக் காட்டுகின்றன.

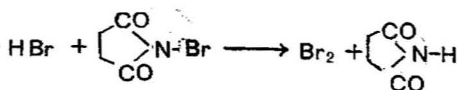
வினை வழி முறை : —



$$Br^{\cdot} + RH \rightarrow HBr + R^{\cdot}$$

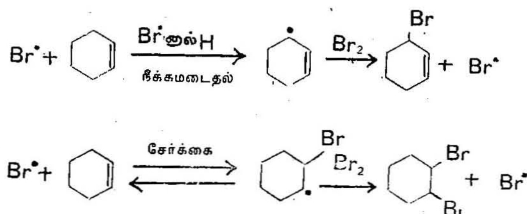


$$R^{\cdot} + Br_2 \rightarrow R - Br + Br^{\cdot}$$

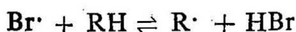


இவ்வினைவழி முறையில், குறைந்த அடர்வுடைய புரோமின் தான், தீவிர புரோமினேற்றும் கரணியாகச் செயல்படுகிறது; NBS ஒரு புரோமின் களஞ்சியம் போலத்தான் செயல்படுகிறது. கோல்டுஃபிங்கர் என்பவரின் கருத்துப்படி, குறைந்த அடர்வுடன் புரோமினை வழங்குதலே NBSன் செயலாகும்.

இரட்டைப் பிணைப்பில் சேர்க்கை நிகழ்வதைவிட, அல்லலிக் புரோமினேற்றம்தான் சிறப்பாக நடைபெறுகிறது. இவ்விரு வகை வினைகளுக்கும் இடையே நிகழும் போட்டியை, சைக்ளோ ஹெக்சீன் கொண்டு கீழே காட்டப்பட்டுள்ளது.



இரட்டைப்பிணைப்பில் புரோமின் அணுக்கள் கூடுவது மீள் வினையாக இருப்பதால், புரோமினின் அடர்வு குறைவாக இருப்பின் அது, ஹைட்ரஜன் நீக்கமடைதல் வினைக்குச் சாதகமாக இருக்கும். உண்மையில், ஹைட்ரஜன் நீக்கமடைதல் படியும் மீள் வினையே.

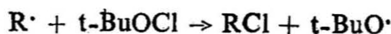


$$Br^{\cdot} + RH \rightleftharpoons R^{\cdot} + HBr$$

ஆனால் NBS ஹைட்ரஜன் புரோமினுடன் வினைபட்டு அதன் அடர்வைக் குறைவாக வைத்துக் கொள்கிறது. ஆதலால் மீள் வினை நிகழ்தல் குறைக்கப்படுகிறது. எனவே சேர்க்கை வினையை விட, ஹைட்ரஜன் நீக்கமடைதல் வினையே சிறப்பாக நடைபெறக் கூடும்.

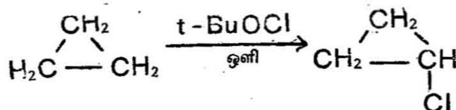
ஹைப்போ ஹாலைட்டுகளைக் கொண்டு ஹாலஜனேற்றம் செய்தல்

ஹைட்ரோ கார்பன்களை ஹாலஜனேற்றம் அடையச் செய்ய, ஹைப்போ ஹாலைட்டுகள் மிகவும் பயனுகின்றன. எடுத்துக் காட்டாக, t-பியூட்டைல் ஹைப்போகுளோரைட் ஹைட்ரோ கார்பன்களுடன் வினைபட்டு ஆல்கைல் குளோரைடுகளை உண்டாக்குகிறது. இவ்வினையின் சங்கிலித் தொடர் வழிமுறை பின் வருமாறு :

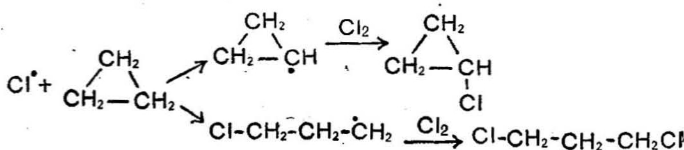


$$R^{\cdot} + t\text{-}BuOCl \rightarrow RCl + t\text{-}BuO^{\cdot}$$

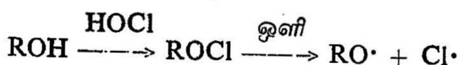
குளோரினேற்றத்திற்காக குளோரினைப் போல t-பியூட்டைல் ஹைப்போகுளோரைட் பயன்பட்டாலும், அது உண்டாக்கும் வினைபொருள்கள் குளோரின் உண்டாக்கும் வினைபொருள்களிலிருந்து வேறுபட்டு காணப்படுகின்றன. சான்றாக, சைக்ளோபுரொப்பேன் t-பியூட்டைல், ஹைப்போ குளோரைட்டுடன் வினைபடும்போது குளோரோசைக்ளோபுரொப்பேன் சேர்மத்தை உண்டாக்குகிறது.



ஆனால், குளோரினுடன் வினைபடும்போது பெருமளவில் 1, 3-டைகுளோரோ புரொப்பேன் சேர்மம்தான் உண்டாகின்றது.

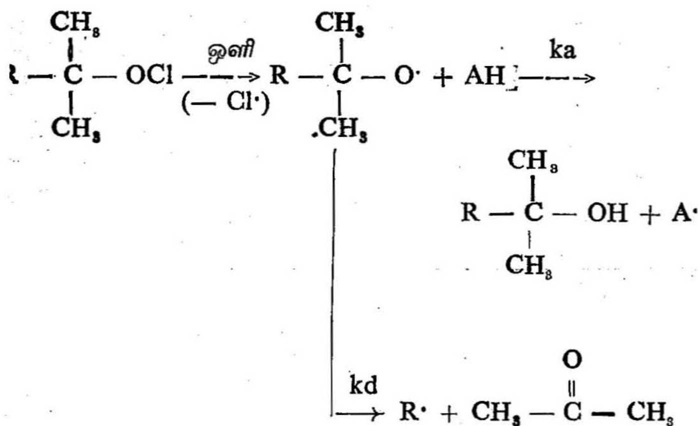


ஹைப்போஹாலைட் சேர்மங்களிலிருந்து ஆல்காக்சி உறுப்புகளை எளிதில் உண்டாக்கலாம்.



$$ROH \xrightarrow{HOCl} ROCl \xrightarrow{\text{ஒளி}} RO^{\cdot} + Cl^{\cdot}$$

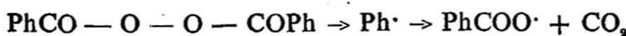
மூவிணைய ஆல்கஹால்களிலிருந்து பெறப்பட்ட ஹைப்போஹாலைட்டுகள் இருமுறைகளில் வினைபுரிகிறது. அவை (i) ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுத்தல் முறை; (ii) முறிவு முறை.



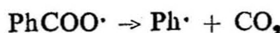
இங்கு, ka என்பது ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுக்கும் வினையின் வேகவீத மாறிலியையும், kd என்பது சிதைவின் வேக வீத மாறிலியையும் குறிக்கும். சீர்மையற்ற ஆல்காக்சி உறுப்புகளாக இருப்பின், ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட ஆல்கைல் தொகுதியை நீக்கமடையச் செய்யலாம். பொதுவாக, அதிக விளைச்சலுடன் உண்டாகும் விளைபொருள்களெல்லாம் அதிக அளவு நிலைத் தன்மைக் கொண்ட உறுப்பை நீக்கி விட்டு விளைந்தவைகளாக உள்ளன.

சல்ஃபூரைல் குளோரைடைக் கொண்டு ஹாலஜனேற்றம் செய்தல்

ஹைட்ரோகார்பன்களைக் குளோரினேற்றம் அடையச் செய்ய பெரிதும் பயன்படும் கரணிகளுள் சல்ஃபூரைல் குளோரைடும் ஒன்றாகும். குளோரினேற்றம் டைபென்சாயல் பெராக்ஸைடு (dibenzoyl peroxide) முன்னிலையில் நிகழ்கிறது. இவ்வினைக்காக ஹாராஷ் என்பவர் வழங்கிய வழிமுறை பின்வருமாறு :



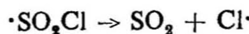
$$PhCO - O - O - COPh \rightarrow Ph\cdot \rightarrow PhCOO\cdot + CO_2$$



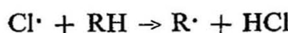
$$PhCOO\cdot \rightarrow Ph\cdot + CO_2$$



$$Ph\cdot + SO_2Cl_2 \rightarrow PhCl + \cdot SO_2Cl$$



$$\cdot SO_2Cl \rightarrow SO_2 + Cl\cdot$$



$$Cl\cdot + RH \rightarrow R\cdot + HCl$$



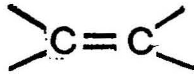
$$R\cdot + SO_2Cl_2 \rightarrow RCl + \cdot SO_2Cl$$

சல்ஃபூரைல் குளோரைடு, சிறிதளவு பெராக்ஸைடு முன்னிலையில் அமிலம் மற்றும் அமில குளோரைடுகளுடன் இருட்டில் வினை புரிகிறது. பதிலீடு, கார்பாக்சைல் தொகுதியிலிருந்து சிறிது தூரமாக உள்ள கார்பன் மீது நிகழ்கிறது.

அமிலம் (அ) அமில குளோரைடு	வினையும் குளோரோ சேர்மத்தின் சதவீதம்		
	α	β	γ
புரொப்பியானிக் அமிலம்	45	55	—
ஐசோபியூட்ரிக் அமிலம்	15	85	—
n-பியூட்ரிக் அமிலம்	10	45	45

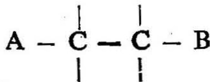
13. கூட்டு வினைகள்
(Addition Reactions)

இவ் அத்தியாயத்தில் தனி உறுப்புகள் பங்கு பெறும் கூட்டு வினைகளைப் பற்றி பார்ப்போம். கார்பன் — கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்பில் நிகழும் கூட்டு வினைகள், சங்கிலித் தொடர்முறையில் செயல்படுகின்றன. ஹைட்ரஜன் புரோமைடு, ஹாலஜன்கள், ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு, தயால்கள், கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு போன்ற ஹாலோ மீத்தேன்கள், ஆல்கஹால்கள், ஆல்டிஹைடுகள் ஆகிய மூலக்கூறுகள் — C = C — இரட்டைப் பிணைப்பில் கூடும் பொருள்களாக உள்ளன. ஓர் ஒலிஃபினுடன்

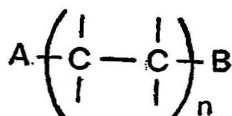


AB என்ற மூலக்கூறு கூடும்போது, வினையின் சூழ்நிலைக்கேற்ப மூன்றுவித விளைபொருள்கள் உண்டாகலாம்.

(i) AB என்ற பொருளின் ஒரு மூலக்கூறு, ஒலிஃபினின் ஒரு மூலக்கூறுடன் கூடுதலால் விளையும் விளைபொருள் :

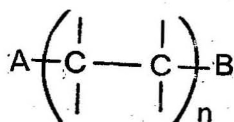


(ii) AB என்ற பொருளின் ஒரு மூலக்கூறு, ஒலிஃபினின் பல மூலக்கூறுகளுடன் கூடுதலால் உண்டாகும் விளைபொருள் :



இங்கு ஒலிஃபினின் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை, n இரண்டிலிருந்து சுமார் 100 வரை இருக்கலாம். இதனை டெலோமெர் (telomer) என்கிறோம்.

(iii) ஒலிஃபினின் பலபடி ஆக்கலினால் (polymerization) உண்டான விளைபொருள் :

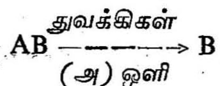


$n > 100$

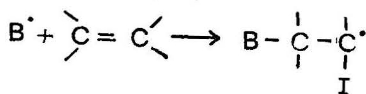
இவையெல்லாம் சங்கிலித் தொடர் வினையினால் உண்டாகும் பொருள்களாகும்.

பொதுவான வினைவழி முறை

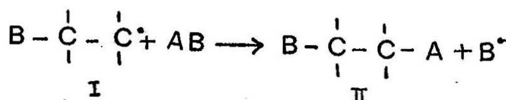
தனி உறுப்பு கூட்டு வினைகள் வெவ்வேறு வகை விளை பொருள்களை உண்டாக்குகின்றன; இருப்பினும் வினைவழி முறைகளைப் பின்கண்டவாறு பொதுவாக தொகுத்து அளிக்கலாம் :



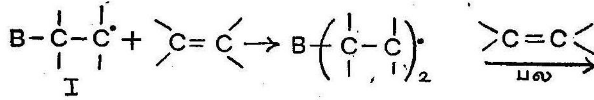
படி 1



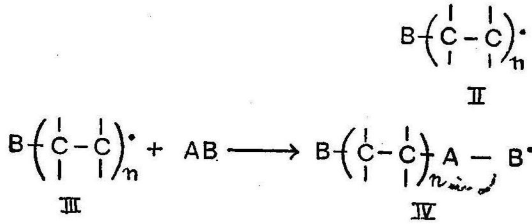
படி 2



படி 3



படி 4

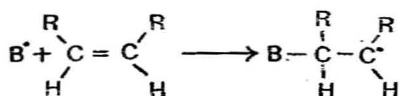


தனி உறுப்புகளை வழக்கமான ஏதாவது ஒரு முறையில் உண்டாக்கலாம்; படி 1-ல் உறுப்பு B· ஒலிஃபினின் ஒரு மூலக் கூறுடன் கூடுகிறது. AB ஒரு சிறந்த மாற்ற கரணியாக **(transfer agent)** இருப்பின், இடைநிலை உறுப்பு I படி 2ல் நிகழும் வினைக்கு உட்படும்; மேலும் இப்படியில் நிகழும் வினை, இவ்வுறுப்பு வேறொரு ஒலிஃபின் மூலக்கூறுடன் வினைபுரிவதைவிட (படி 3) வேகமாக நடைபெறும். அதனால் விளைபொருள் II மிக்க அளவில் உண்டாகும். [படிகள் 1, 2 சங்கிலித் தொடர்முறையில் செயல்படும் என்பதைக் கவனிக்க.]

மேற்கண்டது போலல்லாமல், AB ஒரு சாதாரண மாற்ற கரணியாகவும், ஒலிஃபின் தனிஉறுப்பு பலபடியாதலுக்கு எளிதில் உட்படுவதாகவும் இருப்பின், படி 3 படி 2ஐ விட வேகமாகச் செயல்படும்; மேலும் முடிவாக விளைகிற பொருள் IV ஆக இருக்கும். (படிகள் 1, 3, 4, சங்கிலித் தொடர் முறையில் செயல்படும் என்பதைக் கவனிக்க.)

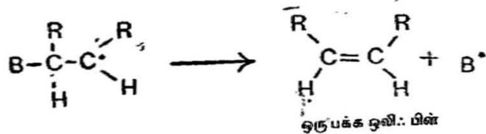
முதலில் தோன்றும் தனி உறுப்புக்காக (I), ABயும் ஒலிஃபினும் போட்டியிடுவது நம் கவனத்திற்கு உரிய தொன்றாகும். படி 2, படி 3ஐ விட வேகமாக நடைபெறின், முக்கிய விளைபொருளாக கிடைப்பது II ஆகும்; படி 3, படி 2ஐ விட வேகமாக செயல்படின், முடிவாக விளையும் பொருள் IV ஆகும். எனவே, மிக்க வீரியமாற்ற கரணியின் அதிக அடர்வும், பலபடியாதலுக்கு எளிதில் உட்படாத தன்மையைக் கொண்ட ஒலிஃபினும் விளைபொருள் II உண்டாவதற்குச் சாதகமானவைகளாகும். இதற்கு மாறாக, ஒலிஃபினின் அதிக அடர்வும், ABயின் குறைந்த அடர்வும், பலபடியாதலுக்கு எளிதில் உட்படும் ஒலிஃபின்களும், வீரியமற்ற மாற்ற கரணிகளும் விளைபொருள்

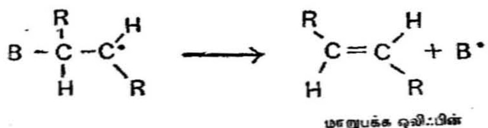
தனிஉறுப்பு கூட்டு வினைகளில், மேலும் குறிப்பிடத்தக்கது ஒன்று உண்டு. படி 1 பொதுவாக மீளும் தன்மையது; இந்த மீளும் வினை, படி 2 அல்லது படி 3 செயல்படுவதைவிட மிக வேக மாக செயல்படின், பின் எந்தவித கூட்டு வினைபொருளும் உண்டாகாது. இங்ஙனம் வேகத்துடனும், மீளும் தன்மையுடனும் கூடும் B· உறுப்புகள் ஒருபக்க (cis) ஒலிஃபின்களை மாறுபக்க (trans) ஒலிஃபின்களாக மாற்றலாம். ஒலிஃபினில் B· உறுப்பு கூடுவதால் ஓர் இடைநிலைப் பொருள் தோன்றுகிறது. இதன் கார்பன் — கார்பன் ஒற்றைப் பிணைப்பைச் சார்ந்து ஒரு சுழற்சி வேகமாக நிகழ்கிறது.





உண்டான தனி உறுப்பின் இரு வடிவமைப்புகளும் (conformations) Bஐ நீக்கி, ஒன்று ஒருபக்க ஒலிஃபினையும் மற்றொன்று மாறுபக்க ஒலிஃபினையும் உண்டாக்குகின்றன.

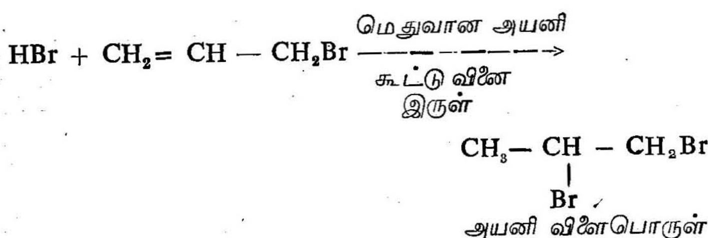




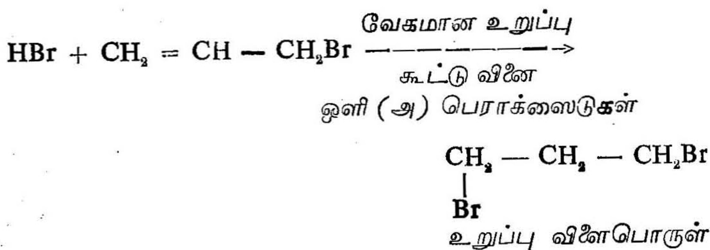
ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகள், ஹாலஜன்கள்—கூட்டுவினைகள்

ஹைட்ரஜன் புரோமைடு ஒரு வீரியமான ஹைட்ரஜன் வழங்கி. இது ஒலிஃபின்களுடன் சேர்க்கையில் ஈடுபட்டு படி 2ல் உண்டாகும் வினைபொருளை உண்டாக்குகிறது. இந்த கூட்டு வினை

வரலாற்று முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது; ஏனெனில் அயனி அல்லது தனி உறுப்பு வழிமுறையில் நிகழ்வதாக முதன் முதலில் கருதப் பட்ட வினைகளுள் இதுவும் ஒன்றாகும். தனி உறுப்புகளை உண்டாக் கும் பொருள்கள்கள் இல்லாமல் இருளான சூழ்நிலையில் ஹைட் ரஜன் புரோமைடு மெதுவாக அல்லைல் புரோமைடுடன் கூட்டு வினையில் ஈடுபடுகிறது; வினை அயனி வழிமுறையில் நிகழ்கிறது. மேலும் மார்கவுனிக்காஃப் விதிப்படி (Markownikoff rule) எதிர் பார்க்கப்படும் வினைபொருளான 1,2–டைபுரோமைடு உண்டா கிறது.



இதற்கு மாறாக, காற்று, ஒளி அல்லது எதாவது ஒரு பெராக் ஸைடு பொருள்களின் முன்னிலையில், மிகவும் வேகமான உறுப்பு கூட்டு வினை நிகழ்கிறது. உண்டாகும் வினைபொருள் 1,3–டை புரோமைடாகும்.

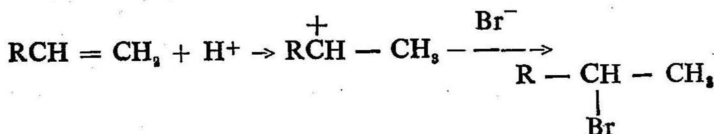


ஓரிணைய, ஈரிணைய மற்றும் மூவிணைய உறுப்புகள் அல்லது கார்போனியம் அயனிகளை எடுத்துக்கொண்டால் அவற்றின் நிலைப் புத்தன்மை வரிசை கீழ்க் கண்டவாறு உள்ளது.

மூவிணைய > ஈரிணைய > ஓரிணைய

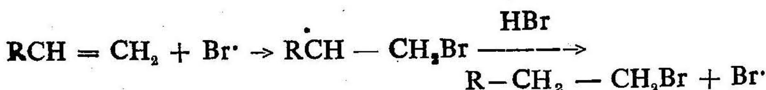
(உறுப்பு (அ) கார்போனியம் அயனி)

ஹைட்ரஜன் புரோமைடின் அயனிக் கூட்டு வினையில், முதலில் சேர்வது புரோட்டானாகும்; புரோட்டான் கூடுவது மிகவும் நிலையான ஈரிணைய கார்போனியம் அயனி (ஓரிணைய கார்போனியம் அயனி (ஓரிணைய கார்போனியம் அயனியுடன் ஒப்பிடும்போது) உண்டாகுமாறு நிகழ்கிறது:



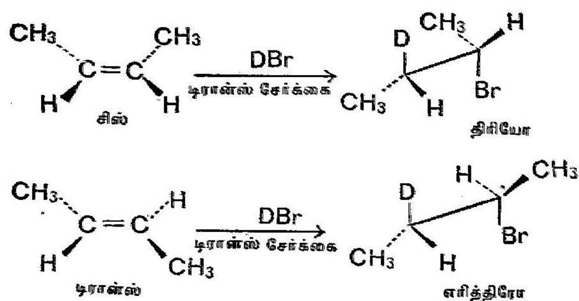
$$RCH = CH_2 + H^+ \rightarrow R\overset{+}{C}H - CH_3 \xrightarrow{Br^-} R - \underset{\underset{Br}{|}}{CH} - CH_3$$

உறுப்பு வழி முறையில் முதலில் கூடுவது புரோமின் அணுவாகும்; புரோமின் அணு கூடுவது மிகவும் நிலையான ஈரிணைய உறுப்பு (ஓரிணைய உறுப்புடன் ஒப்பிடும் போது) உண்டாகுமாறு நிகழ்கிறது:



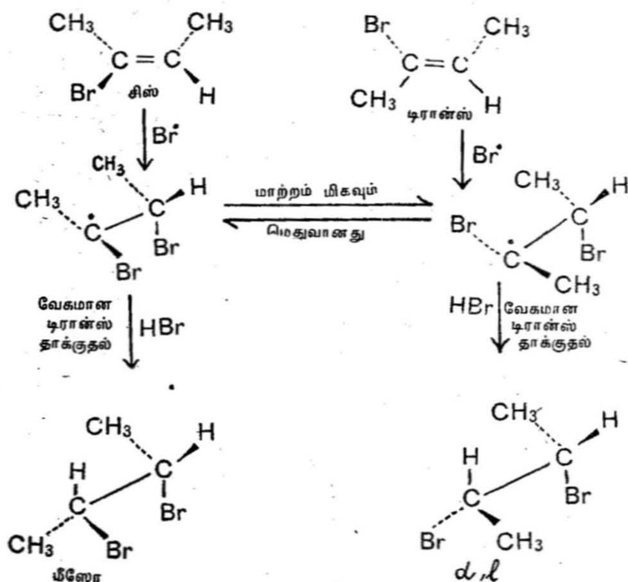
$$RCH = CH_2 + Br^{\cdot} \rightarrow R\dot{C}H - CH_2Br \xrightarrow{HBr} R-CH_2 - CH_2Br + Br^{\cdot}$$

இனி இரட்டைப் பிணைப்பில் HBR கூடுவதைப் பற்றிய ஸ்டீரியோ வேதியியலைக் (stereo chemistry) காண்போம். ஹைட்ரஜன் புரோமைடு இரட்டைப் பிணைப்பில் கூடும்போது டிரான்ஸ்-சேர்க்கை (trans-addition) முறையில் கூடுகிறது என்று கண்டறியப்பட்டுள்ளது. டிரான்ஸ்-சேர்க்கை என்பது கூடும் இரு அணுக்களும் ஒலிஃபின் மூலக்கூறின் எதிர் எதிர் பக்கங்களிலிருந்து, அதாவது ஒன்று முன் பக்கமிருந்தும் மற்றொன்று பின் பக்கமிருந்தும் இரட்டைப் பிணைப்பில் சேர்வதாகும். [இரட்டைப் பிணைப்பின் கூடுகின்ற இரு அணுக்களும் ஒரே பக்கத்திலிருந்து சேருகின்ற சேர்க்கையை சிஸ்-சேர்க்கை (cis-addition) என்பர். சான்றாக, டாயட்டிரியம் புரோமைடு, 2-பியூட்டீனின் இரு ஐசோமெர்களுடனும் டிரான்ஸ்-சேர்க்கை முறையில் கூடுகிறது; சிஸ்-2-பியூட்டீன் திரியோ-3-டாயட்டிரியோ-2-பியூட்டேனையும் (threo-3-deutero-2-butane) டிரான்ஸ்-2-பியூட்டீன் எரித்திரோ (erythro) வினைபொருளையும் உண்டாக்குகின்றன. வினை $-60°$யிலிருந்து $-78°C$க்கு உள்ளான வெப்பநிலையில் நடைபெறுகிறது.

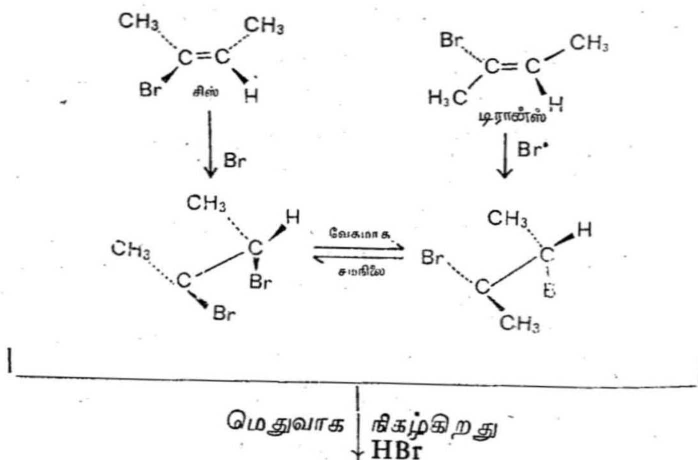


2-புரோமோ-2-பியூட்டீன் சேர்மத்தில், எதிர்பார்க்கும் ஸ்டீரியோ அமைப்புப்படி, ஹைட்ரஜன் புரோமைடு கூடுவது வெப்பநிலை $-80°C$ ஆக இருக்கும்போது மட்டும் தான் நிகழ்கிறது; மேலும் ஹைட்ரஜன் புரோமைடு மிகையான அளவில் இருக்க வேண்டும். அதிக வெப்ப நிலைகளிலும் குறை அளவு ஹைட்ரஜன் புரோமைடு இருக்கும்போதும், டிரான்ஸ்-சேர்க்கை நடை பெறுவது குறைந்து விடுகிறது. இது வெப்பநிலை $25°C$ வரும்வரை நிகழ்ந்து, இரு வகை ஒலிஃபின்களும் ஒரே கலவை வினை பொருள்களை உண்டாக்குகின்றன. இதிலிருந்து, இங்கு வினைவழி முறையில் இரு வகை வடிவமைப்புகள் கொண்ட, இடை நிலை உறுப்புகள் தோன்றுகின்றன என்றும், ஹைட்ரஜன் புரோமைடின் அடர்வு மிகவும் குறைவாக இருப்பின், டிரான்ஸ்-தாக்குதல் நிகழும் முன், இரு வகை உறுப்புகளும் C—C பிணைப்பைச் சார்ந்து சுழல்வதால் அவற்றிற்கிடையே சமநிலையை உண்டாக்கிக் கொள்கின்றன என்றும் அறிகிறோம்.

குறைந்த வெப்பநிலையும் அதிக அடர்வான HBrம் இருப்பின்:

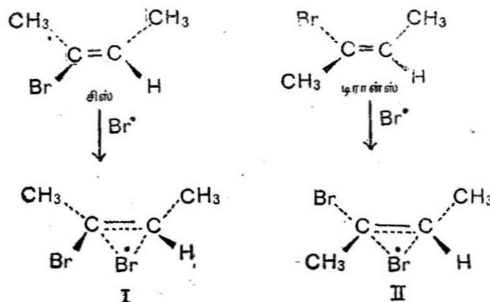


அதிக வெப்பநிலையும் குறை அடர்வான HBrம் இருப்பின்:

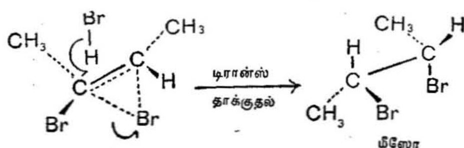


இரு ஐசோமெர்களும் ஒத்த மீஸோ, d, l கலவையைத் தருதல்

இனி, இரட்டைப் பிணைப்பில் HBr கூடுவதைப்பற்றிய ஸ்டீரியோ வேதியியலை பின்வருமாறும் விளக்கலாம் : இங்கு புரோமின் அணுக்கள் ஒலிஃபினுடன் கூடுவது ஒரு வளைய அமைப்பு (bridged structure) உண்டாகுமாறு நிகழ்கிறது.



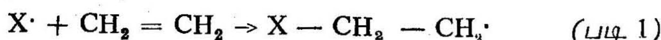
கொள்ளிடத் தடையைக் கருத்தில் கொண்டு நோக்குமிடத்து, மேலே காட்டப்பட்டுள்ள வளைய உறுப்புகளை (I, II) ஹைட்ரஜன் புரோமைடு பின்புறமாக தாக்குவதுதான் எளிதாக இருக்கக் கூடும்; எனவே சேர்க்கை, டிரான்ஸ் வினைவழி முறையில் நடைபெறக்கூடும் என்பது தெளிவாகிறது. சான்றாக, சிஸ் - ஒலிஃபின் சேர்மத்திலிருந்து உண்டான உறுப்பு (I) மீஸோ விளை பொருளை உண்டாக்க வேண்டும்.



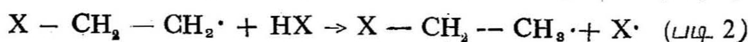
வெப்பநிலை அதிகமாகவும், ஹைட்ரஜன் புரோமைடின் அடர்வு குறைவாகவும் இருக்கும்போது, மேலே காட்டப்பட்ட இரு உறுப்புகளும் (I, II), திறந்த சங்கிலி உறுப்புகள் பங்கு பெறும் வினைவழி முறையில் ஒன்று மற்றொன்றாக மாறக்கூடும் எனக் கூறலாம்.

பெரும்பாலான ஒலிஃபின்களுடன், தனி உறுப்பு பங்குபெறும் கூட்டுவினை முறையில், ஹைட்ரஜன் புரோமைடு சேர்வது, மிகவும் வேகமாக நிகழ்கிறது; ஆனால் தனிஉறுப்பு ஹைட்ரஜன்

குளோரைடு சேர்க்கையை சில குறிப்பிட்ட சூழ்நிலைகளிலேயே நடைபெறச் செய்ய முடிகிறது. தனி உறுப்பு வழி முறையில் ஹைட்ரஜன் அயோடைடு ஒலிஃபின்களுடன் சேர்வதே இல்லை. இம்மூன்று ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளும் எத்திலீன் சேர்மத்துடன் தனி உறுப்பு முறையில் கூடுவதை பின்வருமாறு பொதுவாகக் காட்டலாம் :



$$X\cdot + CH_2 = CH_2 \rightarrow X - CH_2 - CH_2\cdot \quad (\text{படி } 1)$$



$$X - CH_2 - CH_2\cdot + HX \rightarrow X - CH_2 - CH_3 + X\cdot \quad (\text{படி } 2)$$

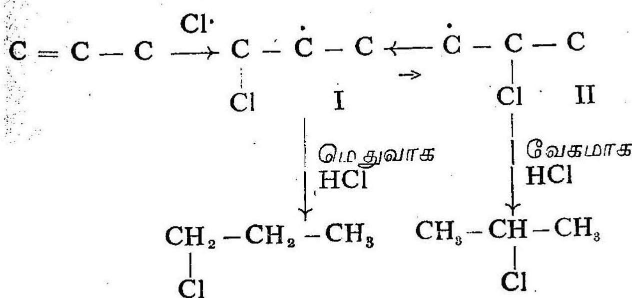
ஹைட்ரஜன் புரோமைடு, ஹைட்ரஜன் குளோரைடு, ஹைட்ரஜன் அயோடைடு ஆகிய மூன்று ஹாலைடுகளும் தனித்தனியாக எத்திலின் சேர்மத்துடன் கூடும்போது, வினை மேற்கண்ட இரு படிகளில் நிகழ்கிறது. ஒவ்வொரு ஹாலைடுக்கும் இவ்விரண்டு படிகளுக்குரிய வினைவெப்பங்கள் அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. ஹைட்ரஜன் புரோமைடு பங்கு பெறும் வினையில் மட்டும் இருபடிகளிலும் வெப்பம் வெளிவிடப்படுகிறது. ஹைட்ரஜன் அயோடைடு கூட்டு வினையில், ஹைட்ரஜன் அயோடைடு,

HX	ΔH (கிலோ கலோரி/மோல்)	
	படி 1 (சேர்க்கை)	படி 2 (மாற்றம்)
HBr	—5	- 11
HCl	- 26	5
HI	7	—27

ஹைட்ரஜனைத் தனி உறுப்பிற்கு வழங்கும் (படி 2) மிகவும் வெப்பம் வெளிவிடுவதாக இருப்பினும், அயோடின் அணு ஒலிஃபினுடன் சேரும்போது (படி 1) வெப்பம் வெளிவிடப் படுவதில்லை. ஆகவே, ஹைட்ரஜன் அயோடைடை எடுத்துக் கொண்டால், படி 1 தடையாக உள்ளது; அதனால் வினை வேகமாக நிகழ்வதில்லை. ஹைட்ரஜன் குளோரைடு பங்குபெறும் கூட்டு வினையை நோக்கினால், அதில் முதல்படி அதிக வெப்பம் வெளி விடும் வினையாகவும் இரண்டாம்படி வெப்பம் கொள்வினை யாகவும் உள்ளது. இது ஹைட்ரஜன் அயோடைடு கூட்டு வினைக்கு நேர் எதிர்மாறானது. குளோரின் அணு மிகவும் வீரியமாக உள்ளது; எனவே ஒலிஃபினுடன் தீவிரமாக கூட்டுவினையில்

ஈடுபடுகிறது. அதனால் வெப்பம் வெளிவிடப்படுகிறது. ஆனால் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு, ஹைட்ரஜனை எளிதில் ஒலிஃபினுக்கு மாற்றுவதில்லை. எனவே HClஐ எடுத்துக் கொள்ளும்போது படி 2 தடையாக உள்ளது. ஆகவே, ஹைட்ரஜன் புரோமைடு மட்டும்தான் ஒலிஃபினுடன் கூடுவது சங்கிலித் தொடர் முறையில் சிறப்பாகச் செயல்பட முடியும் என அறியப்படுகிறது.

சில சிறப்பான சூழ்நிலைகளில், தனி உறுப்பு வழி முறையில் ஹைட்ரஜன் குளோரைடை ஒலிஃபின்களுடன் கூட்டு வினையில் ஈடுபடும்படிச் செய்யலாம்; இருப்பினும் வினைகளின் மீளும் தன்மை, உறுப்பு அமைப்பு மாற்றங்களை உண்டாக்கு கிறது. அதனால் ஹைட்ரஜன் குளோரைடின் தனிஉறுப்பு கூட்டு வினையில் மார்க்கவுனிக்காஃப் விளைபொருள்களே தோன்று கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, ஹைட்ரஜன் குளோரைடு புரொப் பீனுடன் கூடும் தனிஉறுப்பு வழிமுறையை கீழ்க்கண்டவாறு காட்டலாம் :

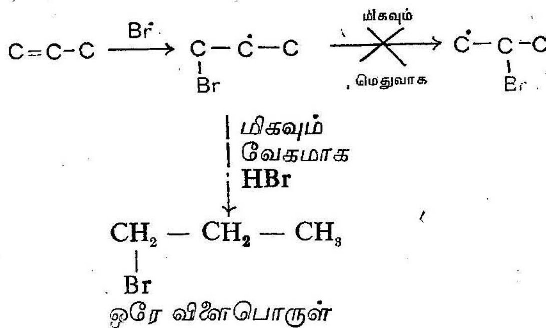


மேலே காட்டியுள்ளபடி, உறுப்புகள் I, II ஆகியவற்றிற் கிடையே நிலவும் சமநிலை, உறுப்பு Iக்குச் சாதகமாக இருப் பினும், ஹைட்ரஜன் குளோரைடிலிருந்து ஹைட்ரஜன் மாற்றம் அடைவது குறைந்த தடையைக் காட்டக்கூடிய உறுப்பான II லேயே மிகவும் வேகமாக நிகழ்கிறது. அதன் விளைவாக, ஈரிணைய குளோரைடு உண்டாகிறது.

புரொப்பைல் குளோரைடு ஹைட்ரஜன் குளோரைடின் முன்னிலையில், காமா-கதிர்களின் வீச்சுக்கு உட்படுத்தினால், ஐசோபுரொப்பைல் குளோரைடு தோன்றுகிறது. இக்கருத்து, மேற்கண்ட வினையில் I, உறுப்பு II ஆக ஐசோமெரைஸ் அடை வதை நிருபித்துக் காட்டுவதாக உள்ளது.

இவ்வினையில் குளோரின் அணு 1, 2–பெயர்வு அடைகிறது. இதுபோன்றே உறுப்பு Iல் புரோமின் அணு இருக்கும்போதும்

1, 2-பெயர்வு நிகழ்கிறது. ஆனால் ஹைட்ரஜன் புரோமைடு முன்னிலையில், மாற்றவினையே மிகவும் வேகமாக நடைபெறுகிறது. மாற்றவினை வேகமாக நடைபெறுவதால் உறுப்பு III கவரப்பட்டு, அமைப்பு மாற்றவினை நடைபெறாமல் இருந்துவிடக் கூடும். ஆகையால் ஹைட்ரஜன் புரோமைடு தனி உறுப்பு வழி முறையில் புரொப்பீனுடன் கூடுகையில், மார்க்கவுனிக்காஃப் விளைபொருள் தோன்றுவதில்லை.



இனி ஹாலஜன்கள், ஓலிஃபின்களுடன் கூடுவதைப் பற்றி காண்போம். வினைவழி முறையை பொதுவாக கீழ்க்கண்டவாறு காட்டலாம் :



$$X\cdot + CH_2 = CH_2 \rightarrow X - CH_2 - CH_2\cdot \qquad (\text{படி } 1)$$



$$X - CH_2 - CH_2\cdot + X_2 \rightarrow X - CH_2 - CH_2 - X + X\cdot \qquad (\text{படி } 2)$$

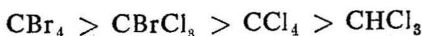
புரோமின், குளோரின், அயோடின் ஆகிய மூன்று ஹாலஜன்களும் எத்திலின் சேர்மத்துடன் கூடுகையில், மேற்கண்ட இரு படிகளில் நிகழும், வினைவெப்ப ஆற்றல்கள் அட்டவணையில் காட்டப்பட்டுள்ளது.

X_2	ΔH (கிலோ கலோரி/மோல்)	
	படி 1	படி 2
Br_2	−5	−17
Cl_2	−26	−19
I_2	7	−13

ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளின் கூட்டு வினையில் கண்டது போலவே, இங்கும் வெப்ப ஆற்றல்களை நோக்குமிடத்து, புரோமின், குளோரின் ஆகிய இரு ஹாலஜன்களும் ஒலிஃபின்களுடன் சேர்க்கையில் ஈடுபடும்போது சங்கிலித் தொடர்வினை சிறப்பாக நடைபெறக்கூடும் என அறிகிறோம். இது உண்மை என நிரூபிக்கப்பட்டும் உள்ளது. அயோடின் மிகச் சிறப்பான சூழ்நிலைகளிலேயே கூட்டு வினையில் பங்கு பெறுகிறது.

ஹாலோ மீத்தேன்களின் கூட்டு வினைகள்

ஹாலோ மீத்தேன்கள் — CBr_4, $CBrCl_3$, CCl_4, $CHCl_3$, ஆகியவை ஒலிஃபின்களுடன் கூட்டு வினையில் ஈடுபடுகின்றன. இவை மாற்ற கரணிகளாக செயல்புரிவதில் பின்வருமாறு வீரியத் தன்மையுடன் காணப்படுகின்றன.

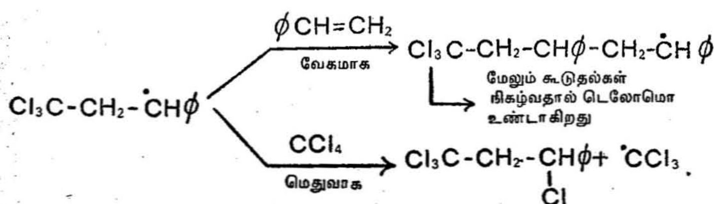


$$CBr_4 > CBrCl_3 > CCl_4 > CHCl_3$$

இங்கு கூறப்பட்டுள்ள ஹாலோ மீத்தேன்களில், கார்பன் டெட்ராபுரோமைடு மிகவும் வீரிய, மாற்ற கரணியாக உள்ளதால், அது 1-ஆக்டீன் சேர்மத்துடன் சேரும்போது அதிக விளைச்சல் (96%) உண்டாகிறது. குறைந்த வீரிய மாற்ற கரணியான $CHCl_3$ கூட்டு வினையில் ஈடுபடும்போது குறைந்த அளவே விளைச்சல் (22%) உண்டாகிறது. இது பற்றிய விபரங்கள் கீழே அட்டவணையில் விரிவாக தரப்பட்டுள்ளது.

ஹாலோ மீத்தேன்	துவக்கி	விளை பொருள்	% விளைச்சல்
	1. ஆக்டீனுடன் கூடுதல்		
CBr_4	ஒளி (அ) பெராக்ஸைடு	$Br_3C - CH_2 -$ Br | $CH - C_6H_{13}$	96
$CBrCl_3$	ஒளி (அ) பெராக்ஸைடு	$Cl_3C - CH_2 -$ Br | $CH - C_6H_{13}$	88
CCl_4	அசிட்டைல் பெராக்ஸைடு	$Cl_3C - CH_2 -$ Cl | $CH_6 - CH_{13}$	85
$CHCl_3$	பென்சாயல் பெராக்ஸைடு	$Cl_3C - CH_2 -$ $CH_2 - C_6H_{13}$	22
	ஸ்டைரின் உடன் கூடுதல்		
CBr_4	ஒளி	$Br_3C - CH_2 -$ Br | $CH - \emptyset$	96
$CBrCl_3$	அசிட்டைல் பெராக்ஸைடு	$Cl_3C - CH_2 -$ Br | $CH - \emptyset$	78
		டெலோமெர் (Telomer)	10
CCl_4	அசிட்டைல் பெராக்ஸைடு	டெலோமெர்	90

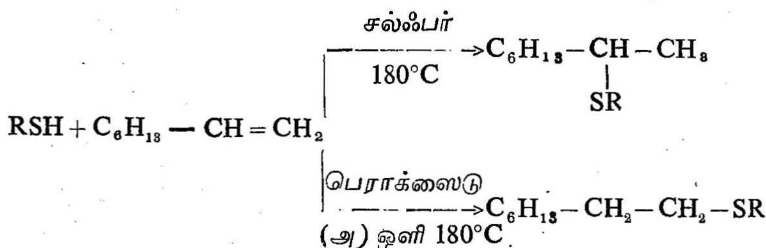
ஸ்டைரின் சேர்மத்தையும் 1-ஆக்டீனையும் ஒப்பிட்டுப் பார்த்தால், ஸ்டைரின் பலபடியாதலுக்கு அதிகமாக உட்படுகிறது என அறிகிறோம். ஸ்டைரின், $CBrCl_3$ போன்ற வீரிய மாற்ற கரணிகளுடன் வினைபுரியும் போதே, சிறிதளவு டெலோமெர் (Telomer) உண்டாகிறது. இது CCl_4வுடன் வினைபுரியும்போது டெலோமர் மட்டுமே விளைபொருள்களாகக் கிடைக்கிறது. இங்கு இடைநிலைப் பொருள்களாகத் தோன்றும் உறுப்பு, மற்றொரு ஸ்டைரின் மூலக்கூறுடன் இணைகிறது. இங்ஙனம் நிகழ்வது கார்பன் டெட்ராகுளோரைடிலிருந்து குளோரினைக் கவர்ந்து ஈர்க்கப்படுவதைவிட சிறப்பாக, வேகமாக நடைபெறுகிறது. எனவே தான் முடிவு விளைபொருளாக டெலோமெர் தோன்றுகிறது.



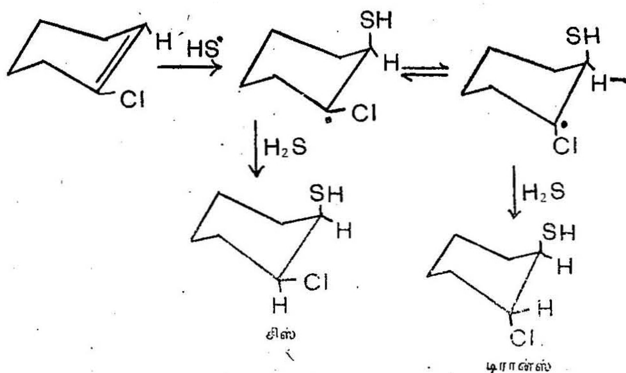
தயால்கள், ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு — கூட்டுவினைகள்

தயால்களும் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடும் ஒலிஃபின்களுடன் கூட்டுவினையில் ஈடுபடுகின்றன. வினை அயனி வழிமுறை அல்லது தனி உறுப்பு வழிமுறையில் நிகழ்கிறது. ஒரு வழி முறையில் மார்க்கவுனிக்காஃப் விதிப்படி உண்டான விளைபொருளும், மற்றொரு முறையில் மார்க்கவுனிக்காஃப் விதிக்கு முரணாக உண்டான விளைபொருளும் கிடைக்கின்றன.

ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு பொதுவாக அயனி வழி முறையில் கூடுகிறது; இருப்பினும் தனி உறுப்பு துவக்கிகள் அல்லது ஆழ்ந்த ஒளி, வினையை தனி உறுப்பு வழி முறையில் நிகழச் செய்கின்றன. தயால்களை எடுத்துக் கொண்டால், ஒளி மற்றும் ஆக்ஸிஜன் இல்லாத சூழ்நிலையில் அயனி வழிமுறையில் கூட்டுவினை நடைபெறுகிறது. தனிம சல்ஃபர் மிகச்சிறந்த தனிஉறுப்பு நீக்கியாகும் (scavenger). எனவே, இதன் முன்னிலையில் தயால்கள் அல்லது ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு ஒலிஃபின்களுடன் அயனி வழிமுறையில் கூடி, மார்க்கவுனிக்காஃப் விளைபொருளை உண்டாக்குகின்றன; ஒளி அல்லது பெராக்ஸைடுகளின் முன்னிலையில் வினை நிகழும் போது, மார்க்கவுனிக்காஃப் விதிக்கு முரணான விளைபொருள் உண்டாகிறது.



ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு ஒலிஃபின்களுடன் கூடுவது பற்றிய ஸ்டீரியோ வேதியியலை நன்கு ஆய்ந்து அறியப்பட்டுள்ளது. ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடின் அடர்வு அதிகமாக இருக்கும்போது ஸ்டீரியோ அமைப்புப்படி எதிர்பார்க்கப்படும் விளைபொருள் உண்டாகிறது; குறைந்த அடர்வுடன் மாற்ற கரணி இருப்பின், நாம் எதிர்பார்க்கும் ஸ்டீரியோ விளைபொருள் உண்டாவதில்லை. ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடின் அடர்வு அதிகமாக இருக்கும்போது, மாற்ற வினையின் வேகம் அதிகமாக உள்ளது; ஆனால் H_2Sன் அடர்வு குறைவாக இருக்கும் போது, கீழே காட்டியபடி உறுப்புகளிடையே சமநிலை நிலவுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, அதிக அடர்வு ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடின் முன்னிலையில், 1-குளோரோ சைக்ளோஹெக்சீன் அதிக அளவு சிஸ்-விளைபொருளைத் தருகிறது. இந்த சிஸ்-விளைபொருள் உண்டாவது, குறிப்பிட்ட ஸ்டீரியோ, டிரான்ஸ் கூட்டுவினை வழிமுறையில், நிகழ்கிறது என்பது கவனிக்கத்தக்கதாகும்.



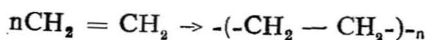
ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடின் அதிக அடர்வு, முதலில் உண்டாகும் உறுப்பு தலைகீழாக மாறும் முன்பே, அதனை மாற்ற வினைக்கு உட்படுத்தி விடுகிறது. எனவேதான் அதிக சிஸ்-விளைபொருள் உண்டாகிறது.

14. தனி உறுப்பு பலபடி ஆக்கல்கள்
(Free Radical Polymerisation)

நமது நாகரிக வளர்ச்சியில் பாலிமெர் (polymer) வேதியியலின் பங்கு மிகவும் குறிப்பிடத்தக்கதாகும். அன்றாட வாழ்வில் நாம் பயன்படுத்தும் பிளாஸ்டிக் பொருள்கள் எல்லாம் செயற்கை முறையில் தொகுக்கப்பட்ட (synthesis) பாலிமெர்களாகும். இப் பாலிமெர்களை அயனி அல்லது தனி உறுப்பு முறையில் உண்டாக் கலாம். வாணிபத்துறையில் பயனாகும் சில பிளாஸ்டிக் பொருள்கள் இரு முறைகளிலும் தயாரிக்கப்படுகின்றன. நாம், இவ் அத்தியாயத்தில், தனி உறுப்பு வழி முறையில் எங்ஙனம் பாலிமெர்கள் உண்டாகின்றன என்பதைப் பற்றியும், முக்கிய பயன்தரத்தக்க பாலிமெர்கள் சிலவற்றைப் பற்றியும் காண் போம்.

பாலிமெர்கள்

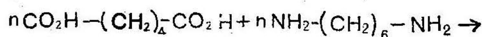
பலபடி ஆக்கல் வினைகளை இருவகைகளாகப் பிரிக்கலாம். அவை : (i) கூட்டு பலபடி ஆக்கல்கள்; (ii) கான்டன்சேஷன் பலபடி ஆக்கல்கள். பெரும்பான்மையான தனி உறுப்பு பலபடி ஆக்கல்கள் எல்லாம் கூட்டு பலபடி ஆக்கல்களே. இவ்வகை பல படியாதலின்போது சங்கிலியில் திரும்பத் திரும்ப வரும் உறுப்பு மோனோமெரை (monomer) ஒத்ததாகும். மிகவும் எளிய உதாரணம் பாலி எத்திலினாகும்.



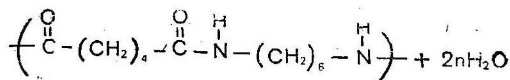
$$nCH_2 = CH_2 \rightarrow -(-CH_2 - CH_2-)-_n$$

கான்டன்சேஷன் பலபடி ஆக்கல் வகையில் வினைபுரியும் மோனோமெர்களிலிருந்து ஒரு சிறிய மூலக்கூறு பிரிந்து சென்று விடுகிறது. அடிப்பிக் (adipic) அமிலமும் ஹெக்சாமெத்திலின்டை அமினும் (hexamethylenediamine) வினைபுரிந்து நைலான் உண்

டாவது இதற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும்; அங்கு நீர் மூலக்கூறு வெளியேற்றப்படுகிறது.



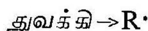
$$nCO_2H-(CH_2)_4-CO_2H+nNH_2-(CH_2)_6-NH_2 \rightarrow$$



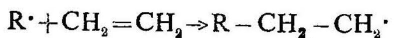
$$\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{N}}-(CH_2)_6-\overset{H}{\overset{|}{N}}\right)+2nH_2O$$

இனி, தனி உறுப்பு வழி முறையில், கூட்டு பலபடியாதலைப் பற்றி விரிவாகக் காண்போம். மிகவும் பயனுகும் பாலிமெரான பாலி எத்திலினை தயாரிக்க இரு முறைகள் கையாளப்படுகின்றன. தனி உறுப்பு வழி முறையில் தயாரிக்கப்படும் பாலிமெரை "மிகை அழுத்த" பாலி எத்திலின் என்று கூறுகிறோம். இதன் உருகு நிலை 110°C. அயனி வழி முறையில் உண்டாக்கப்படும் பாலிமெரை "குறை அழுத்த" பாலி எத்திலின் என்று கூறுகிறோம். இதன் உருகுநிலை 130°C. தனி உறுப்பு முறை பழைய முறையாக இருப்பினும் அதனை இன்றும் கையாளுகிறோம். இதற்குக் காரணம் இம்முறையில் உண்டாக்கப்படும் பாலிமெர் ஒளிபுக விடும் பண்பை அதிகமாகப் பெற்றிருத்தலாகும்.

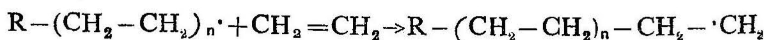
தனி உறுப்பு வழி முறையில், எத்திலினை 1000 வளி மண்டல அழுத்தத்தில் 200°C வெப்பநிலையில், பெராக்ஸைடின் முன்னிலையில் சூடு செய்யப்படுகிறது; உண்டாகும் பாலிமெரை தொடர்ச்சியாக நீக்கப்படுகிறது; இதன் வினை வழிமுறை பின்வருமாறு :



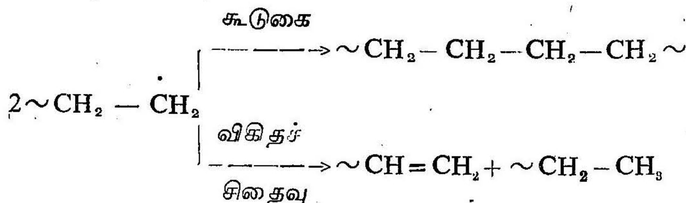
$$\text{துவக்கி} \rightarrow R^{\cdot}$$



$$R^{\cdot}+CH_2=CH_2 \rightarrow R-CH_2-CH_2^{\cdot}$$



$$R-(CH_2-CH_2)_n^{\cdot}+CH_2=CH_2 \rightarrow R-(CH_2-CH_2)_n-CH_2-{}^{\cdot}CH_2$$



[~ — இக்குறி பாலிமெர் சங்கிலியைக் குறிப்பதாகும்.]

முதலில் துவக்கப்படி (initiation steps) நிகழ்கிறது. இப்படியில் துவக்கியினால் தனி உறுப்பு (R·) உண்டாக்கப்படுகிறது. அடுத்தப்படியாக, உண்டான தனி உறுப்பு ஓர் ஒலிஃபின் மூலக்கூறுடன் கூடி வேறொரு தனி உறுப்பை உண்டாக்குகிறது. இது இன்னொரு ஒலிஃபின் மூலக்கூறுடன் இணைவதன் மூலம் டைமெராக மாறுகிறது. இவ்விதம் மேலும் மேலும் ஒலிஃபின் மூலக்கூறுகள் சேர்வதன் மூலம் பலபடி கிடைக்கிறது. இவற்றை தொடர்தல் படிகள் (propagation steps) என்கிறோம். இது போன்ற வளர்ச்சி, இரு சங்கிலிகள் கூடுதலால் அல்லது விகிதச் சிதைவு அடைதலால் தடுத்து நிறுத்தப்படுகிறது. இவற்றை முடிதல் படிகள் (termination steps) என்கிறோம்.

துவக்கப்படியில் வீரியமான தனி உறுப்பு ஒன்று உண்டாகிறது. அடுத்து, ஒவ்வொரு தொடர்தல் படியிலும் ஓர் உறுப்பு பயனாகிறது; அதே சமயத்தில் ஒரு புதிய உறுப்பு தோன்றுகிறது. இதனால் தனி உறுப்புகளின் எண்ணிக்கை மாறாமல் வினை தொடர்ந்து நிகழ்ந்து கொண்டே இருக்கிறது. முடிதல் படியில் ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட தனி உறுப்புகள் அழிக்கப்படுகின்றன. பாலிமெர் உண்டாகிறது. இம்முப்படிகளையும் பொதுவாக பின்வருமாறு காட்டலாம் :

i) துவக்கம் : துவக்கி → M·

ii) தொடர்தல் : M· + M → M_1· → Mn·

iii) முடிதல் : 2Mn· → பாலிமெர்

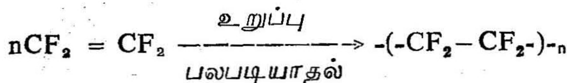
இங்கு, M — ஒலிஃபினின் ஒரு மூலக்கூறு — மோனோமெர்;

M_n· — n ஒலிஃபின் மூலக்கூறுகளை கொண்ட உறுப்பு.

வீரிய உறுப்பு தோன்றி வளர்ச்சி அடைந்து கொண்டே செல்வதுதான், பாலிமெர் கூட்டுவினையின் சிறப்பு அம்சமாகும். வளரும் வினைகள் மிகவும் வேகமாகச் செயல்படுகின்றன; சில நொடிகளில் பல ஆயிரக்கணக்கான மோனோமெர்கள் இணைந்து விடுகின்றன. பிறகு முடிதல் நிகழ்கிறது. தனி உறுப்பு வழி முறையில் கிடைக்கும் பாலிமெர்கள் பொதுவாக ஒரு மூலக்கூறுக்கு 10^2 - விலிருந்து 10^5 எண்ணிக்கை வரை மோனோமெர்களைப் பெற்றுள்ளன; மூலக்கூறு எடைகள் 10^4 — 10^7 அளவில் காணப்படுகின்றன.

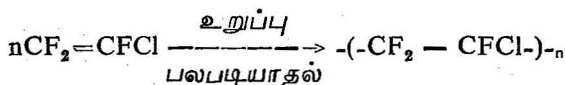
எத்திலின் சேர்மத்திற்குப் பதிலாக பதிலீடு அடைந்த எத்திலின் சேர்மங்களை எடுத்துக் கொண்டால் அவை பயன்தரத்

தக்க வேறு சில பாலிமெர்களைத் தருகின்றன. சான்றாக, டெட்ராஃப்ளுரோ எத்திலின், டெஃப்லான் (Teflon) என்ற பாலிமெரை உண்டாக்குகிறது :

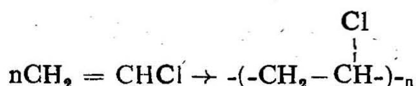


டெஃப்லான் அதிக வெப்பநிலையைத் தாங்கும் பொருளாக உள்ளது; குறைந்த உராய்வு குணகத்தைப் (coefficient of friction) பெற்றிருக்கிறது. இச்சிறப்பியல்புகளால், டெப்ஃலான், மிக வீரிய வேதிப் பொருள்களை வைக்க உதவும் கொள்கலங்களைத் தயாரிக்கவும், சில பாத்திரங்களுக்கு உட்புற உறை அமைக்கவும், பனிக்கட்டியின் மீது பாய்ந்து செல்ல உதவும் மரச்சறுக்கு கட்டையின் மீது பாய்ந்து செல்ல உதவும் மரச்சறுக்கு கட்டையின் அடியில் பரப்பவும் (coating) பயனாகிறது.

டிரைஃப்ளுரோகுளோரோ எத்திலின் பல படியாதலுக்கு உட்படும்போது டெப்ஃலானைவிட கடினமான பாலிமெர் பொருள்களை உண்டாக்குகிறது. இப்பொருள்களை கெல்-F (Kel-F) அல்லது ஃப்ளுரோத்தீன் (fluorothene) என்பர்.



மிகவும் பயன்படும் மோனோமெர்களில் வைனைல் குளோரைடும் ஒன்றாகும். பெராக்ஸைடு அல்லது அசோ சேர்மங்களினால் வைனைல் குளோரைடு எளிதில் பலபடியாக்கலுக்கு உட்படுகிறது. கிடைக்கும் பாலிமெர் மோனோமெரில் கரைவதில்லை; அதனால் உண்டானபடியே வீழ்படிவாக கிடைக்கிறது.

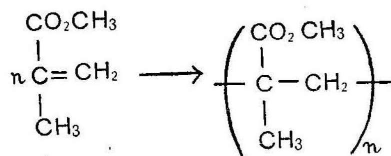


பாலிவைனைல் குளோரைடு எளிதில் நொறுங்கக்கூடிய சிறிது கடினமான பொருள். இது எக்சான் (Exon), ஜியான் (Geon), கொரோசில் (Koroseal), டைகான் (Tygon) என்ற பல பெயர்களில் விற்கப்படுகிறது. இந்த பிளாஸ்டிக் பொருள், குழாய்கள், கம்பிகள், தகடுகள் ஆகியவை செய்யப் பயன்படுகிறது. இந்த கடினமான வைனைல் பிளாஸ்டிக் பொருளுடன் எஸ்டர்ஸ் போன்ற

கரிமப் பொருள்களைக் கலந்தால், வளையக்கூடிய, ஒளிபுகக்கூடிய, ரப்பர் போன்ற பொருள் உண்டாகிறது. இங்ஙனம் பெறப்பட்ட வைனல் பொருள்கள், காட்சி திரைகள், விளையாட்டுச் சாமான்கள், உணவுப் பைகள், சோதனைச் சாலையில் பயனாகும் குழாய்கள் மற்றும் பல பொருள்களைத் தயாரிக்கப்பயனாகிறது.

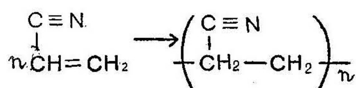
வைனல் குளோரைடு பலபடி அடைதல் போலவே வைனலிடீன் (vinylidene) சேர்மமும் பலபடி அடைகிறது. இது பெரிதும், வேறு பாலிமெர்களுடன் கலந்த கலவைகளாகப் பயன் படுகிறது. இந்த பாலிமெர் கலவைகளை **இணை பல படிகள்** (copolymers) என்பர். வைனலிடீன் குளோரைடு-வைனல் குளோரைடு இணைபாலிமெர் சாரன் (Saran) என்ற பெயரால் வழங்கப்படுகிறது.

மெத்தில் மெத்அக்ரிலேட் (methyl methacrylate) சேர்மத்தை, தனி உறுப்பு துவக்கிகள் கொண்டு பலபடி அடையச் செய்யலாம். இதனால் உண்டாகும் பாலிமெர் பளிங்கு போல மிகத் தெளிவாக உள்ளது.



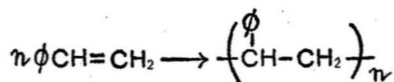
இப்பாலிமெர், லூசைட் (Lucite), பிலெக்ஸிகிளாஸ் (Plexiglas), பெர்ஸ்பெக்ஸ் (Perspex) என்ற பல பெயர்களில் விற்கப்படுகிறது. இது, கண்ணாடிபோன்ற வில்லைகள், ஜன்னல் களுக்கு மேல் வைக்கப்படும் பிளாஸ்டிக் வளைந்த தட்டுகள், பொறி வண்டிக்கான வால் விளக்குகளுக்குப் பயனாகும் கண்ணாடி வில்லைகள், மற்றும் தெளிவும் ஒளிபுகவிடும் தன்மையும் கொண்ட தாக இருக்க வேண்டிய பல பொருள்களைத் தயாரிக்கப்பயனா கிறது.

தனி உறுப்பு துவக்கிகள் கொண்டு, அக்ரிலோனைட்ரைல் (Acrylonitrile) சேர்மத்தை பலபடி ஆக்கலுக்கு உட்படுத்தப்படு கிறது.



இப்பாலி அக்ரிலோனைட்ரைல் முதன் முதலாக ஓர்லான் (Orlon) என்ற பெயரில் 1948ல் கண்டறியப்பட்டது. இதுவே பலபடி ஆக்கல் கூட்டுவினை முறையில் தயாரிக்கப்பட்ட பயனாகும் முதல் செயற்கை நூலிழையாக இருந்தது. டைனல் (Dynel) என்பது தற்சமயம் கண்டறியப்பட்ட, 60% வைனல் குளோரைடும் 40% அக்ரிலோனைட்ரைலும் கலந்த இணைபாலிமெராகும்.

ஸ்டைரீனை (styrene) தனி உறுப்பு துவக்கிகள் கொண்டு பலபடி அடையச் செய்து, தெளிவான சிறிது நொறுங்கும் தன்மையுடைய பாலிஸ்டைரீனைப் பெறலாம்.



$$n\phi CH{=}CH_2 \longrightarrow \left(\overset{\phi}{\overset{|}{C}}H-CH_2\right)_n$$

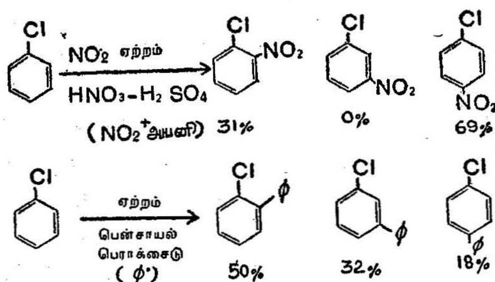
இப்பாலிமெர், லஸ்ட்ரெக்ஸ் (Lustrex), ஸ்டைரான் (Styron) என்ற பெயர்களில் விற்கப்படுகிறது. இதனை தகடுகளாகவும் நூலிழைகளாகவும் ஆக்கலாம். பாலி ஸ்டைரீன் சிறிது நொறுங்கும் தன்மையது; ஆனால் இதன் பியூட்டாடையீன் இணை பாலிமெர்கள் மிகவும் வளைந்து நெளியும் தன்மையனவாகும். 75% பியூட்டாடையீனைக் கொண்ட இதன் இணை பாலிமெர்தான் டயர்கள் செய்யப் பயனாகும் முக்கிய செயற்கை ரப்பராகும். குறை அளவு பியூட்டாடையீனைக் கொண்ட சகபாலிமெர்கள் தூய பாலிஸ்டைரீனைக் காட்டிலும் மிக உறுதியானதாகவும் குறைந்த நொறுங்கும் தன்மையுடையதாகவும் இருக்கின்றன. 80% ஸ்டைரீனைக் கொண்ட சகபாலிமெர்கள், கால்ஃப் பந்துக்கான உறைகள், உதைப்பந்து, முடப்பந்து, செருப்பின் குதிகால்கள் ஆகியவற்றைத் தயாரிக்கப் பயனாகின்றன. 73% ஸ்டைரீனையும் 27% அக்ரிலோனைட்ரலையும் கொண்ட இணைபாலிமெர்கள் பிளாஸ்டிக் தட்டுகள் செய்யப் பயன்படுகின்றன.

15. அரோமேட்டிக் பதிலீடு

(Aromatic Substitution)

எலக்ட்ரான் கவர் அரோமேட்டிக் பதிலீட்டு (electrophilic aromatic substitution) வினைகளில், ஆல்கைல், ஆல்காக்சி (albcoxy போன்ற எலக்ட்ரான் வழங்கும் தொகுதிகள், பென்சீன் வளையத்தில் பதிலீடு செய்பவரும் தொகுதிகளை ஆர்த்தோ, பாரா இடங்களுக்கு வழிபடுத்துகின்றன; அதோடு மட்டும் அல்லாது பதிலீடு நடைபெறும் வேகத்தையும் அதிகரிக்கச் செய்கின்றன. பென்சீன் வளையத்தில், NO_2, COOH போன்ற எலக்ட்ரான் ஈர்க்கும் தொகுதிகள் இருப்பின் அவை, பதிலீடு செய்ய வரும் தொகுதிகளை மெட்டா இடத்திற்கு வழிபடுத்துகின்றன; மேலும் பதிலீடு நிகழ்வது பென்சீனின் கிளர்வு நீக்கும் (deactivation) தன்மையுடன் இணைந்துள்ளது. இவற்றிற்கு மாறாக, சில சமப் பிளவு அரோமேட்டிக் பதிலீடு (தனி உறுப்பு பதிலீடு) வினைகளில், பென்சீன் வளையத்தில் பதிலீடு அடைந்துள்ள எல்லா தொகுதிகளும் மேற்கொண்டு பதிலீடு நிகழும் வினைவேகத்தை அதிகரிக்கச் செய்கின்றன. தனிஉறுப்பு பதிலீட்டு வினைகளில் ஆற்றுப்படுத்தும் விதிகளும் (orientation rules) வேறுபட்டு காணப்படுகின்றன; எடுத்துக்காட்டாக, எலக்ட்ரான் வழங்கும் தொகுதியான மெத்தில், எலக்ட்ரான் ஈர்க்கும் தொகுதியான நைட்ரோ ஆகிய இரு தொகுதிகளுமே பாரா-ஆற்றுப்படுத்தும் தொகுதிகளாக செயல்பட முடியும்.

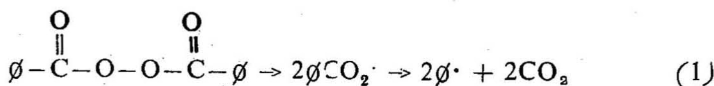
கீழே தரப்பட்டுள்ள புள்ளி விபரம், மேற்கண்ட இருவகை வினைவழி முறைகளிலும் உண்டாகும் வெவ்வேறு விளை பொருள்களை விளக்குவதாக உள்ளது.



குளோரோபென்சீன் NO_2^+ அயனியால் நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றம் அடையும்போது, பெரிதும் விளைபொருளாக கிடைப்பது பாரா சேர்மமாக உள்ளது. மேலும், ஹாலஜன் சிறிது பென்சீனின் கிளர்வு அழி தன்மையுடன் இணைந்துள்ளதால் (O—p — ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதியாக இருப்பினும்), பென்சீனுடன் ஒப்பிடும் போது பென்சீனைவிட குளோரோபென்சீன் 0.03 பங்கு அளவு தான் வேகமாக செயல்படுகிறது. ஃபினைல் தொகுதி ஏற்ற வினையில் பதிலீடு செய்யவரும் தொகுதியாக இருப்பது ஃபினைல் தனி உறுப்பாகும். இங்கு பெரிதும் விளைபொருளாக கிடைப்பது ஆர்த்தோ சேர்மம். மேலும், இவ்வினையில் குளோரோ பென்சீன் பென்சீனைவிட 1·4 பங்கு அளவிற்கு வேகமாக வினைபுரிகிறது.

ஃபினைல் தொகுதி ஏற்றம் (Phenylation)

மிகவும் முழுமையாக படித்து அறியப்பட்டுள்ள தனி உறுப்பு பதிலீட்டு வினை, ஃபினைல்தொகுதி ஏற்ற வினையாகும். ஃபினைல் தொகுதியை கீழ்க்கண்ட பலமுறைகளில் உண்டாக்கலாம் :

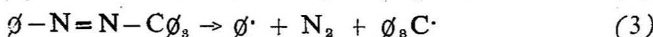


$$\phi-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\phi \rightarrow 2\phi CO_2^\cdot \rightarrow 2\phi^\cdot + 2CO_2 \quad (1)$$

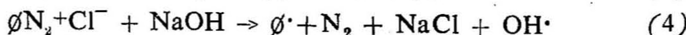




$$\phi-\underset{}{\overset{N=O}{\overset{|}{N}}}-CO-CH_3 \rightarrow \phi^\cdot + N_2 + CH_3CO_2^\cdot \quad (2)$$



$$\phi-N=N-C\phi_3 \rightarrow \phi^\cdot + N_2 + \phi_3C^\cdot \quad (3)$$

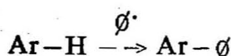


$$\phi N_2^+Cl^- + NaOH \rightarrow \phi^\cdot + N_2 + NaCl + OH^\cdot \quad (4)$$



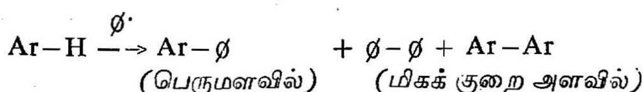
$$\phi_3Bi \rightarrow 3\phi^\cdot + Bi \quad (5)$$

இங்ஙனம் உண்டாகும் ஃபினைல் உறுப்புகள் அரோமேட்டிக் சேர்மங்களில் ஃபினைல் தொகுதியை ஏற்றம் அடையச் செய்கின்றன.



$$Ar-H \xrightarrow{\phi^{\cdot}} Ar-\phi$$

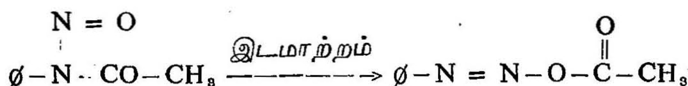
வினை (1) பென்சாயல் பெராக்ஸைடு சிதைவதைக் காட்டுவதாகும். சிதைவு ஓர் அரோமேட்டிக் கரைப்பானில் நிகழும்போது, வினை (6)ல் காட்டியதுபோல அணுக்கரு பதிலீடு நடைபெறுகிறது. பெராக்ஸைடு சிதைவினால் உண்டாகும் ஃபினைல் உறுப்புகள், கரைப்பானைத் தாக்குதலால் விளைவதே Ar–ø சேர்மமாகும்; வேறு இரு விளைபொருள்களும் மிகச்சிறிய அளவில் உண்டாகலாம். சான்றாக, கரைப்பான் Ar — H ஆக இருந்தால் உண்டாகும் விளைபொருள்கள்,



$$Ar-H \xrightarrow{\phi^{\cdot}} Ar-\phi + \phi-\phi + Ar-Ar$$

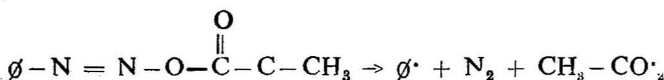
(பெருமளவில்) (மிகக் குறை அளவில்)

வினை (2)ல், N–நைட்ரசோ அசிட்டனிலைடு இடமாற்றத்தினால் (rearrangement) டயசோ எஸ்டராக மாறுகிறது.



$$\phi-\underset{\displaystyle\overset{|}{N=O}}{N}-CO-CH_3 \xrightarrow{\text{இடமாற்றம்}} \phi-N=N-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$$

டயசோ எஸ்டர் வேகமாக சமப்பிளவு அடைந்து ஃபினைல் உறுப்புகளை உண்டாக்குகிறது.



$$\phi-N=N-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C-CH_3 \rightarrow \phi^{\cdot} + N_2 + CH_3-CO^{\cdot}_2$$

வினை (3)ல், ஃபினைல் உறுப்பை உண்டாக்கும் பொருளாக இருப்பது, ஃபினைல் அசோடிரை ஃபினைல் மீத்தேனாகும். இதில் உண்டாகும் நிலையான டிரைஃபினைல் மெத்தில் உறுப்பு ஃபினைல் தொகுதி ஏற்ற வினையை பாதிப்பதில்லை.

கோம்பர்க் வினை என்றழைக்கப்படும் வினை (4)ல் டயசோனியம் உப்புகள் ஃபினைல் உறுப்பை உண்டாக்கப்பயனாகின்றன. வினை (5)ல் ஃபினைல் உறுப்பின் பிறப்பிடமாக இருப்பது டிரைஃபினைல் பிஸ்மத் சேர்மமாகும். இவற்றைத் தவிர வேறு பல கரிம உலோகச் சேர்மங்களையும் பயனாக்கலாம்.

பின்வரும் அட்டவணை, பென்சாயல் பெராக்ஸைடு, N–நைட்ரசோ அசிட்டனிலைடு, டிரைஃபினைல் பிஸ்மத் ஆகிய மூன்றையும் ஃபினைல் உறுப்பை வழங்கும் பொருள்களாக பயனாக்கும்போது,

நிகழும் ஃபினைல் ஏற்றத்தைப் பற்றிய புள்ளி விபரங்களைக் காட்டு கிறது.

பதிலீடு அடைந்த பென்சீன்களின் ஃபினைல் ஏற்ற வேக வீதங்கள் :

ø — X ல் X	பென்சாயல் பெராக்ஸைடு 70°	NO | ø – N – $COCH_3$ 20°C	$ø_3$ Bi ஒளிவேதிச் சிதைவு 80°C
NO_2	4.1	3.1	—
H	(1.0)	(1.0)	(1.0)
Cl	1.4	1.5	—
Br	1.7	1.8	—
CH_3	1.7	1 8	1.7

மூன்றுவகைப் பிறப்பிடங்களிலிருந்து உண்டாகும் ஃபினைல் உறுப்புகளும் ட்டொலுவின் சேர்மத்தில் ஃபினைல் ஏற்றத்தை ஒரே வேகவீத விகிதத்தில் செயல்படுத்துகின்றன. பென்சீனின் ஃபினைல் ஏற்ற வேகவீதத்தைவிட நைட்ரோபென்சீன், குளோரோ பென்சீன், புரோமோ பென்சீன், ட்டொலுவின் ஆகியவற்றின் ஃபினைல் ஏற்ற வேக வீதங்கள் அதிகமாக இருத்தலை நோக்குக; இருப்பினும், எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகளில் இருப்பதை விட, இங்கு வேகவீதத்தில் காணப்படும் வித்தியாசங்கள் மிகக் குறைவாகவே உள்ளன.

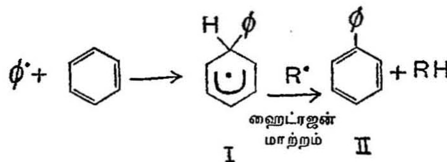
பென்சாயல் பெராக்ஸைடு

பென்சாயல் பெராக்ஸைடு ஒரு சிறந்த ஃபினைல் தொகுதி ஏற்ற கரணியாகச் செயல்படுகிறது. வேறு ஃபினைல் ஏற்ற கரணிகளைவிட இக்கரணியைப் பற்றி மிக விரிவாக படித்து அறியப்பட்டுள்ளது. இக்கரணி பங்கு பெறும் வினையில், விளையும் ஐசோமெர்களின் சதவீதங்கள், வினையின் வேகவீதங்கள், வினையின் வழி முறைகள், ஆகியவற்றைப் பற்றிய புள்ளி விபரங்கள் மிகையான அளவில் கிடைக்கின்றன. பென்சாயல் பெராக்ஸைடு

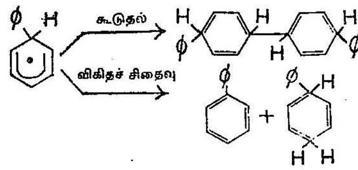
கொண்டு, ஃபீனைல் தொகுதி ஏற்றம் நடைபெறச் செய்யும்போது, விளையும் ஐசோமெர்களின் சதவீதங்கள், கீழே அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளது. ஃபீனைல் ஏற்றத்திற்கு உட்படும் சேர்மம் $\phi-X$ வகையைச் சேர்ந்ததாகும். இங்கு X என்பது NO_2, Cl, Br, CH_3 ஆகியவற்றைக் குறிக்கும். இந்த எல்லா தொகுதிகளும், ஆர்த்தோ ஐசோமெரை உண்டாக்குவதற்குச் சாதகமாக உள்ளன என்பது அட்டவணையை நோக்கின் புலனாகும்.

$\phi-X$ல் X	ஐசோமெர்களின் சதவீதம்		
	ஆர்த்தோ	மெட்டா	பாரா
NO_2	62	10	28
Cl	50	32	18
Br	49	33	18
CH_3	67	19	14

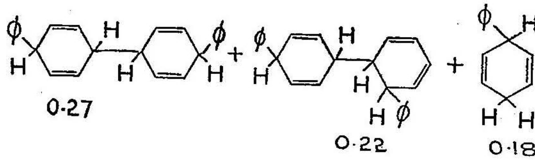
பென்சாயல் பெராக்ஸைடு அரோமேட்டிக் சேர்மங்களுடன் வினைபுரிவதைப் பற்றி கிடைத்துள்ள விரிவான விபரங்கள், அது பங்கு பெறும் வினையின் வழிமுறையை தெளிவாகப் புரிந்து கொள்வதற்கு பெரிதும் பயனாக உள்ளன. வினைவழி முறையில், முதலில் அரோமேட்டிக் சேர்மத்தின் இரட்டைப் பிணைப்பில் ஃபீனைல் உறுப்பின் சேர்க்கையும், பின் ஹைட்ரஜன் மாற்றமும் நிகழ்கின்றன. இதனை விளக்க பென்சீன் ஃபீனைல் ஏற்றம் அடைதலை எடுத்துக் கொள்ளலாம்.

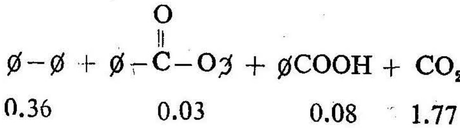


உறுப்பு I கூடுதல் மற்றும் விகிதச் சிதைவினால் உண்டாக்கக் கூடிய விளைபொருள்களை மேற்கண்ட வினையில் பிரித்தெடுக்கப் பட்டுள்ளது. இது, இவ்வினையில் இவ்வுறுப்பு இடைநிலைப் பொருளாகத் தோன்றுதலை உறுதிபடுத்துகிறது.



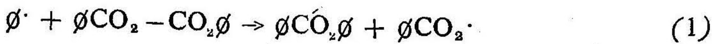
எடுத்துக்காட்டாக. பென்சீனில் 0.01M பென்சாயல் பெராக்ஸைடு கரைசல் சிதைவுறும் போது கீழ்க்கண்ட வினைபொருள்களைத் தருகிறது.



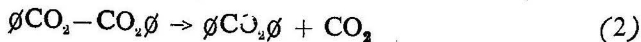


இங்கு காட்டப்பட்டுள்ள எண்கள், ஒரு மோல் பெராக்ஸைடை எடுத்துக் கொண்டால் வினையும் பொருள்களின் மோல்களைக் குறிக்கும்.

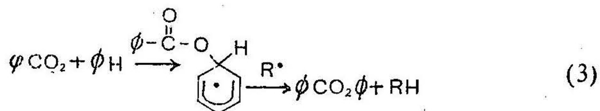
ஃபினைல் பென்சவேட் உண்டாவதை விளக்கப் பின்வரும் மூன்று வழி முறைகளைக் காட்டலாம் :



(1)



(2)

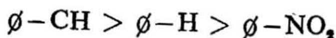


(3)

மேற்கண்ட மூன்று வழி முறைகளில் மூன்றாவது வழி முறையே பெரிதும் நிகழக் கூடியதாக உள்ளது.

பதிலீடு அடைந்த ஃபினைல் உறுப்புகளின் வினைகள்

எங்ஙனம், நைட்ரோபென்சீன், பென்சீன், ட்டொலுவின் ஆகியச் சேர்மங்களுடன் வினைபுரிகின்றன என்பதைக் காண்போம். p-நைட்ரோஃபினைல் உறுப்பு இச்சேர்மங்களை இங்கு காட்டப்பட்டுள்ள வரிசையில் தாக்குகிறது.



$\phi - CH > \phi - H > \phi - NO_2$

ஆனால் குளோரோஃபினைல், ட்டொலைல், ஃபினைல் ஆகிய உறுப்புகள், பென்சீனைவிட நைட்ரோ பென்சீனை அதிக வேகத்துடன் தாக்குகின்றன. இவ்வுறுப்புகள், நைட்ரோபென்சீன், பென்சீன், ட்டொலுவின் ஆகியச் சேர்மங்களுடன் வினைபுரியும் சார்பு வேகவீதங்களை கீழே அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளது.

பதிலீடு அடையும் பொருள்	உறுப்பு			
	NO_2	Cl		CH_3
நைட்ரோ பென்சீன்	0.9	1.5	4.0	5.1
பென்சீன்	(1)	(1)	(1)	(1)
ட்டொலுவின்	2.6	1.3	1.7	1.0

16. தனி உறுப்பு அமைப்பு (இட) மாற்றங்கள்

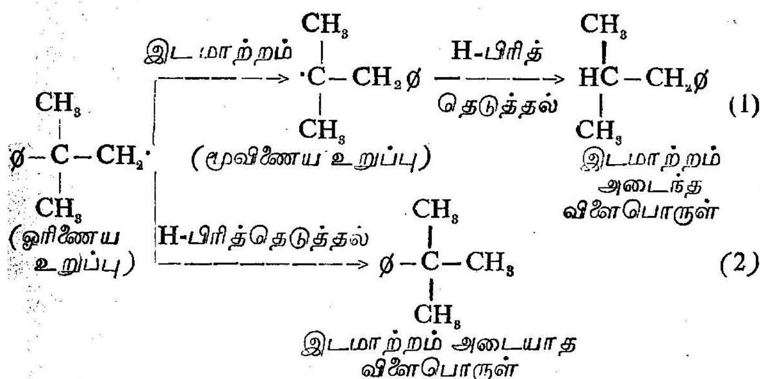
(Free Radical Rearrangements)

தனி உறுப்பு அமைப்பு மாற்றங்கள் சாதாரணமாக நிகழ்வதில்லை. இருப்பினும் சில சமயங்களில் சங்கிலித் தொடரின் தொடர் வரிசை (propagation sequence) படிகளில் தனி உறுப்பு அமைப்பு மாற்றங்கள் நிகழ்கின்றன. பெரும்பாலும் தனி உறுப்பு இட மாற்றத்தினால் சிக்கலான விளைபொருள்களே தோன்றுகின்றன. இவ் அத்தியாயத்தில் தனி உறுப்பு இடமாற்றங்களை வகைப்படுத்தி, ஒவ்வொரு வகையையும் சில எடுத்துக்காட்டுகளுடன் விளக்கியுள்ளோம்.

1, 2-அரைல் பெயர்வுகள் (1, 2-Aryl Migrations)

இவ்வகை தனி உறுப்பு இடமாற்றங்களில் ஒரு கார்பனுடன் இணைந்துள்ள அரைல் தொகுதி அதனை அடுத்துள்ள வேறொரு கார்பனுக்குப் பெயர்ந்து செல்கிறது. இடமாற்றம் அடையும் தனி உறுப்பை பல முறைகளில் உண்டாக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக: ஃபினைல் ஐசோவலேரால்டிஹைடு சேர்மத்தை பெராக்ஸைடுகளுடன் வினைபுரியச் செய்யும்போது நிகழும் விளைவுகள் பின்வருமாறு :

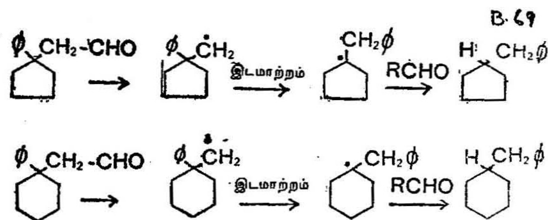




இங்கு இடமாற்றம் நிகழ்வதே சாதகமாக உள்ளது; ஏனெனில் இடமாற்றத்தின் போது ஓரிணைய உறுப்பு மிகவும் நிலையான மூவிணைய உறுப்பாக மாறுகிறது. தூய ஆல்டிஹைடைக் கரைப்பானாக பயன்படுத்தும் போது, கிடைக்கும் ஹைட்ரோகார்பனில் 60%, இடமாற்றத்தினால் உண்டான சேர்மமாக உள்ளது. எனவே, இச்சூழ்நிலையில் வினை (1) வினை (2)ஐவிட சிறிது வேகமாகச் செயல்படுகிறது என அறிகிறோம்.

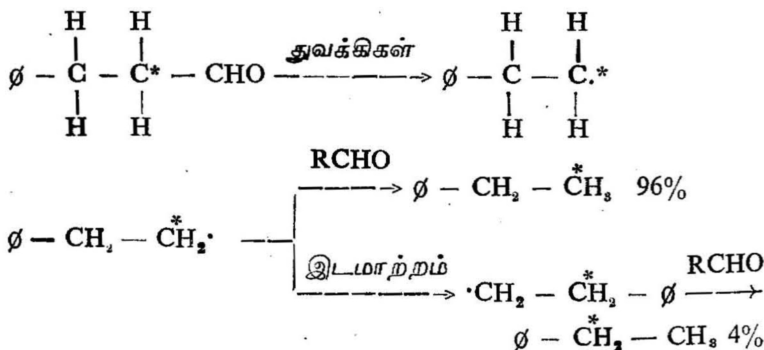
மேற்கண்ட வழிமுறை சரியானதாக இருப்பின், இடமாற்றம் நிகழும் அளவு, ஹைட்ரஜன் வழங்கிகளின் அடர்வைப் பொறுத்து மாறுபடும். ஹைட்ரஜன் வழங்கிகளின் அடர்வு அதிகமாக இருந்தால், ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுக்கும் வினை வேகமாக நிகழக் கூடும்; ஹைட்ரஜன் வழங்கிகளின் அடர்வு குறைவாக இருப்பின் இடமாற்ற வினை வேகமாக நிகழக்கூடும். மேற்கண்ட எடுத்துக் காட்டில், ஆல்டிஹைடே ஹைட்ரஜன் வழங்கியாக உள்ளது. எனவே, ஆல்டிஹைடின் அடர்வைக் குறைத்தால் வினை (2)ன் வேகத்தைவிட வினை (1)ன் வேகம் அதிகரிக்க வேண்டும்; அதனால் இடமாற்றம் நிகழ்வது அதிக அளவில் கண்டறியப் பட வேண்டும். இதனை உண்மையாக்கும் வகையில், ஆல்டிஹைடை குளோரோபென்சீன் கரைப்பானுடன் சேர்த்து 1M கரைசலாக நீர்த்ததாக்கும் போது, இடமாற்றத்தின் அளவு 60 சதவீதத்திலிருந்து 80 சதவீதமாக உயருகிறது. இதற்கு மாறாக, தயால் (thiol) போன்ற மிகத் தீவிர ஹைட்ரஜன் வழங்கியை மேற்கண்ட வினையில் சேர்த்தால், வினை (1)ன் வேகம் குறைந்து வினை (2)ன் வேகம் அதிகரிக்கிறது.

வளைய ஆல்டிஹைடுகளும் 1, 2—அரைல் பெயர்வுக்கு உட்படுகின்றன.



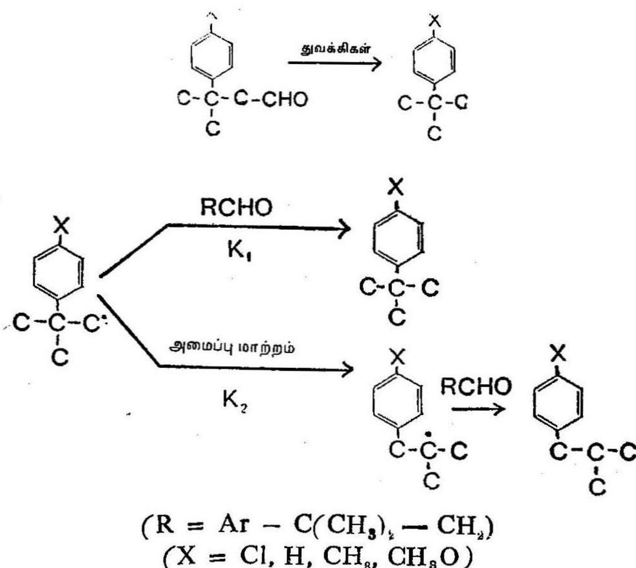
குளோரோபென்சீனுடன் சேர்த்து ஆல்டிஹைடின் அடர்வை 1 M அளவிற்கு நீர்த்ததாக்கினால், சைக்ளோபென்டைல் சேர்மம் இடமாற்றத்திற்கு உட்படும் வீதம் 63 சதவீதத்திலிருந்து 92% வரை உயருகிறது. வினையில் பென்சைல் மெர்காப்டன் (benzyl mercaptan) சேர்மத்தைச் சேர்த்தால் இடமாற்றம் நிகழ்வது 2% அளவிற்கு குறைந்து விடுகிறது; இந்த வீரிய ஹைட்ரஜன் வழங்கி, தனி உறுப்பு இடமாற்றம் அடைவதற்கு முன்பே, அதனைச் சூழ்ந்து ஹைட்ரஜன் பிரித்தெடுத்தல் வினையை நிகழச் செய்து விடுகிறது.

இதுவரை கண்ட எடுத்துக்காட்டுகளில், ஓரிணைய அல்லது ஈரிணைய உறுப்புகள், அவற்றைவிட மிகவும் நிலையான மூவிணைய உறுப்புகளாக இடமாற்றம் அடைகின்றன. சில சமயங்களில், ஓர் ஓரிணைய உறுப்பு வேறொரு ஓரிணைய உறுப்பாகவும் இட மாற்றம் அடைகிறது. சான்றாக, 170°C வெப்பநிலையில் 3 ஃபீனைல் புரொப்பனால்-2-C-14, 4% அளவிற்கு அமைப்பு மாற்றம் அடைகிறது.



இதுவரை அரைல் தொகுதி இடம் பெயர்தலைப் பற்றி பார்த்தோம். இனி, பதிலீடு அடைந்த அரைல் தொகுதிகளின் இடம் பெயரும் தன்மைகளைக் காண்போம். 3-அரைல் 3-மெத்தில் பியூட்டனால்டிஹைடுகளின் இடமாற்றங்களை ஆய்ந்தறிவதன்

மூலம் பதிலீடு அடைந்த ஃபீனைல் தொகுதிகளின் இடம் பெயரும் வேகவீதங்களை ஒப்பிட்டு அறியலாம். நிகழும் வினைகள் பின் வருமாறு:



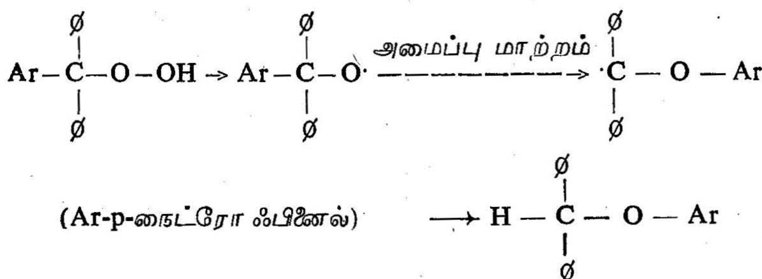
$$(R = Ar - C(CH_3)_2 - CH_2)$$
$$(X = Cl, H, CH_3, CH_3O)$$

ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுத்தல் வினைக்குரிய k_1 மாறுமல் நிலையாக உள்ளது என்றும், அது தொகுதி Xஐ சார்ந்து இருக்க வில்லை என்றும் வைத்துக்கொண்டால், பின் வெவ்வேறு தொகுதி களுக்காக பெறப்பட்ட k_2ன் மதிப்புகளை ஒப்பிட்டு அறியலாம்.

X	சார்பு k_2
Cl	1.8
H	1.0
CH_3	0.6
CH_3O	0.35

எலக்ட்ரான் கவர் X தொகுதிகளினல் இட மாற்றத்தின் வேகம் அதிகரித்தலை நோக்குக.

இதுவரை பார்த்த எடுத்துக்காட்டுகளில், கார்பன் அணுக்களை நோக்கி, தனி உறுப்பு இடம் பெயர்வுகளைக் கண்டோம். உறுப்பு கள் கார்பன் அல்லாத வேறு அணுக்களை நோக்கியும் இடம் பெயர்கின்றன. சான்ருக, சில ஆல்காக்சி உறுப்புகளில், அரைல் தொகுதிகள், ஆக்ஸிஜன் அணுவை நோக்கி இடம் பெயர் கின்றன. ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடு இட மாற்றம் அடைதல்:



இங்கு ஃபினைல் தொகுதி இடம் பெயராமல், p-நைட்ரோ ஃபினைல் தொகுதி இடம் பெயர்தலைக் காண்க. இதற்கு மாறாக, கார்போனியம் அயனி அமைப்பு மாற்றங்களில் p-நைட்ரோ ஃபினைல் தொகுதியைவிட ஃபினைல் தொகுதி எளிதில் இடம் பெயருகிறது.

1, 2 - ஆல்கைல், ஹைட்ரஜன் பெயர்வுகள்

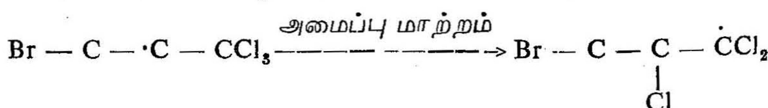
தனி உறுப்பு வினைகளில், 1, 2-ஆல்கைல் அல்லது ஹைட்ரஜன் இடம் பெயர்வுகள், நடைபெறுகின்றன என்பதற்கான தெளிவான சான்றுகள் கிடையாது. சில வினைகளில், இவ்வகை பெயர்வுகள் நிகழக்கூடும் எனக் கருதிய போதிலும், இதைவிடச் சிறந்த வேறு வழிகளும், உண்டாகும் விளைபொருள்களை விளக்குவனவாக உள்ளன. தனி உறுப்பு வினைகளில் 1, 2-ஆல்கைல் பெயர்வுகளைவிட 1, 2-அரைல் பெயர்வுகளே பெரிதும் நிகழ்கின்றன.

1, 2 - ஹாலஜன் பெயர்வுகள்

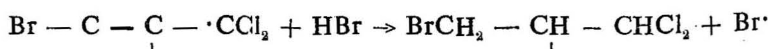
ஹாலஜனைக் கொண்ட ஒலிஃபின்களுடன், ஹைட்ரஜன் புரோமைடு கூடுதலில் ஈடுபடும்போது, இவ்வகை பெயர்வு நிகழ்கிறது. உண்டான விளைபொருள் முழுமையாக இடமாற்றம் அடைந்த சேர்மமாக இருத்தலுக்கு கீழே ஒரு உதாரணம் தரப்பட்டுள்ளது :



$$Br\cdot + C = C - CCl_3 \rightarrow Br - C - C\cdot - CCl_3$$

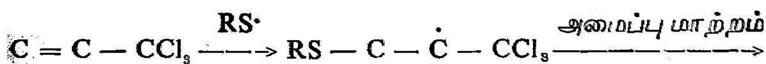


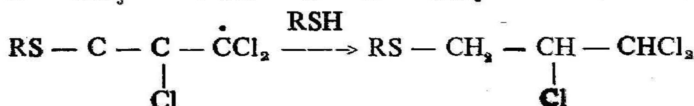
$$Br - C - \cdot C - CCl_3 \xrightarrow{\text{அமைப்பு மாற்றம்}} Br - C - \underset{|\atop Cl}{C} - \dot{C}Cl_2$$

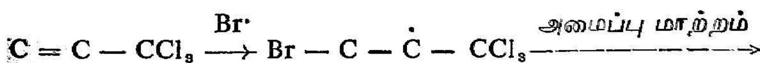


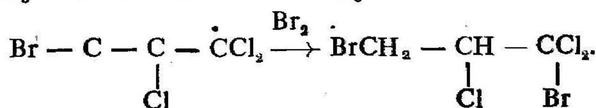
$$Br - C - C - \cdot CCl_2 + HBr \rightarrow BrCH_2 - CH - CHCl_2 + Br\cdot$$

இவ்வினை வழிமுறை, எந்த உறுப்பாக இருப்பினும் அது இட மாற்றத்தை உண்டாக்கும் என்பதை அறிவிக்கிறது; இக் கூற்றை உறுதிபடுத்தும் வகையில் தயால்களின் உறுப்பு சேர்க்கை அல்லது புரோமினின் சேர்க்கை, அமைப்பு மாற்றத்தை உண்டாக்குகிறது.





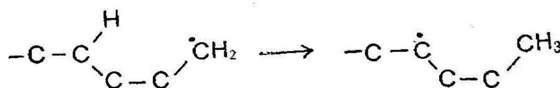




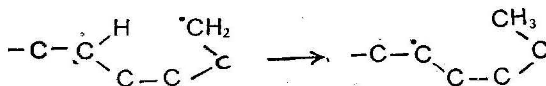
1, 4 - 1, 5 - ஹைட்ரஜன் பெயர்வுகள்

சங்கிலித் தொடரின் ஈற்று உறுப்பு, அத்தொடரில் நான்கு அல்லது ஐந்தாவது கார்பனுடன் இணைந்துள்ள ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுக்கிறது.

1, 4 — ஹைட்ரஜன் பெயர்வு,

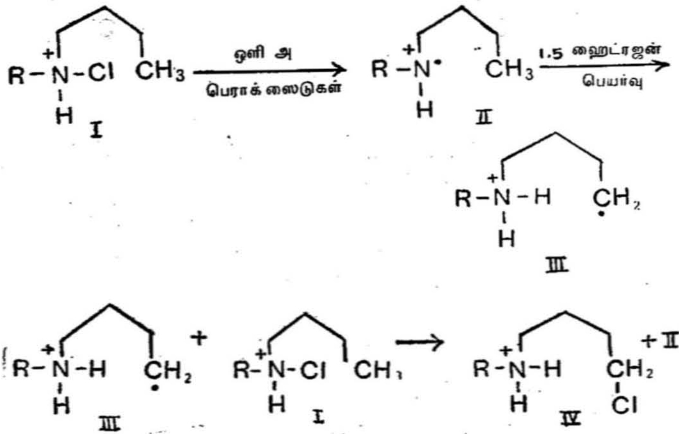


1,5- ஹைட்ரஜன் பெயர்வு

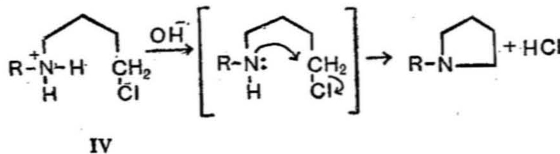


ஓரிணைய உறுப்பு ஈரிணைய உறுப்பாக மாறுவதால் உறுப்பின் நிலைப்புத் தன்மை அதிகரிக்கிறது. மேலும் 5 அல்லது 6 அணு கொண்ட அரை குறையான—வளைய இடைநிலை, உறுப்பிற்கு குறைந்த ஆற்றலைத் தரும் வழியாக இருக்கிறது. இக்காரணங்களால்தான் 1, 4 அல்லது 1, 5 – ஹைட்ரஜன் பெயர்வு நிகழ்ந்து மேலே காட்டியுள்ளது போன்ற இடமாற்றம் நிகழ்கிறது.

1, 5 - ஹைட்ரஜன் பெயர்வு நடைபெறும் வினைக்கு எடுத்துக்காட்டாக, ஹாஃப்மன்-லோஃப்ர் (Hofmann-Loffler) வினையைக் கூறலாம். இவ்வினையில் N-ஹாலோ அமைன் பிரோலிடினாக மாற்றப்படுகிறது. வினை அமில கரைசலில் ஒளி அல்லது பெராக்ஸைடுகளினால் துவக்கி வைக்கப்படுகிறது. இவ் வினையின் வழிமுறை கீழ்க்கண்டவாறு நிகழக்கூடும் என கருதப் படுகிறது.



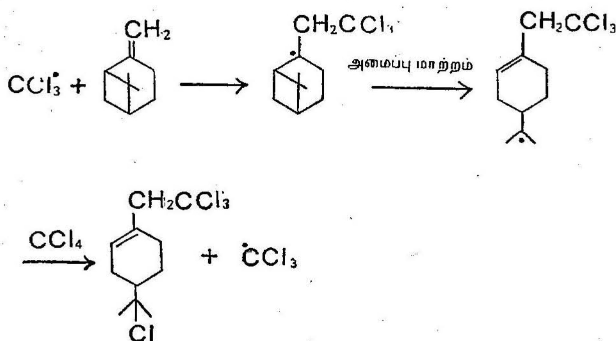
சேர்மம் IV மேற்கொண்டு காரத்துடன் வினைபுரிவதால், புரோலிடின் உண்டாகிறது.



IV

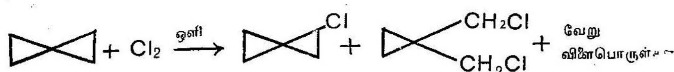
வளையம் திறத்தல், வளையம் மூடல் வினைகள்

கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு B–பைனீன் (B-pinene) சேர் மத்துடன் சேர்க்கையில் ஈடுபடும்போது அமைப்பு மாற்றத்திற்கு உட்பட்ட குளோரைடு, மிகையான அளவில் உண்டாகிறது; இவ்வினை பெராக்ஸைடினால் துவக்கி வைக்கப்படுகிறது.

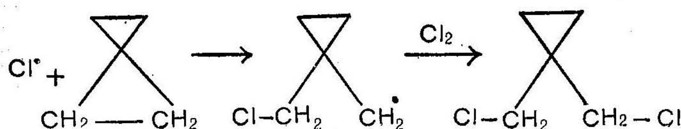


கார்பன் டெட்ராகுளோரைடுக்குப் பதிலாக தயோலாக்டிக் அமிலத்தை எடுத்துக் கொண்டால் பெரிதும் அமைப்புமாற்றம் அடையாத விளைபொருளே கிடைக்கிறது. இந்த கரணி, முதலில் உண்டாகும் உறுப்பை அமைப்பு மாற்றத்திற்கு உட்படாதவாறு தடுத்து விடுகிறது. கார்பன் டெட்ராகுளோரைடைக் கொண்ட அமைப்பு மாற்றம் β-பிளவு முறையில் நிகழ்வதாகக் கொள்ளலாம்; ஆனால் மேற்கண்டது போன்ற வளைய சேர்மத்தில் இப் பிளவு, அமைப்பு மாற்றம் அடைந்த விளைபொருளை உண்டாக்குகிறது.

ஸ்பைரோபென்டேன் (spiropentane) குளோரினேற்றம் அடைதல் ஒரு வளையதிறப்பு வினையாகும் :

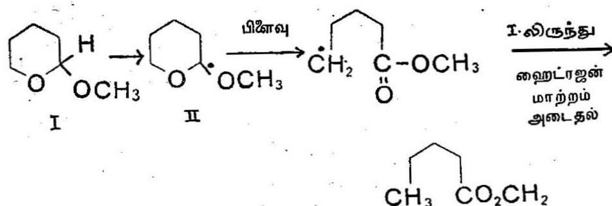


டைகுளோரைடு விளைபொருள் கீழ்க்கண்ட வழிமுறையில் உண்டாகி இருக்கவேண்டும் :

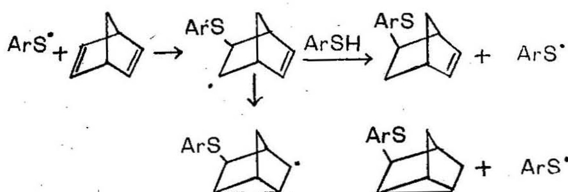


வளையம் திறந்த விளைபொருள்களை உண்டாக்கும் β-பிளவு வினைகளுக்கு, வேறு சில உதாரணங்களையும் காட்டலாம். சான்றாக, பதிலீடு பெற்ற பைரன் (pyron) 125°C வெப்ப நிலையில்

கீழ்க்கண்டவாறு அமைப்பு மாற்றத்தை அடைகிறது. இது ஒரு பெராக்ஸைடினால் துவக்கி வைக்கப்படும் வினையாகும்.



இதுவரை கண்ட β-பிளவு வினைகளுக்கு எதிர்மாறானது தான் வளைய மூடல் வினைகள். நார்போர்னடையீன் (norbornadiene) என்ற சேர்மத்துடன் ஓர் அரோமேட்டிக் தயால் (thiol) கூடும்போது ஒரு டிரைசைக்ளிக் சேர்மம் உண்டாகிறது. இது வளையமூடல் வினைக்கு ஓர் எடுத்துக் காட்டாகும்.



தயால் சேர்மத்தை அதிகமாகச் சேர்க்கும்போது, வளையம் மூடுதலின் அளவு குறைவதாக கண்டறியப்பட்டுள்ளது. இது, தயால் சேர்மத்தின் அதிக அடர்வு, முதலில் உண்டாகும் உறுப்பை, அமைப்பு மாற்றத்திற்கு உட்படாதவாறு தடுத்து விடுகிறது என்பதைக் காட்டுகிறது.

வினாக்கள்

1. உறுப்பு வினைகளின் மூன்று முக்கிய வகைகள் யாவை? ஒவ்வொன்றையும் எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்குக.

2. பரவுதல் வினைகளின் (propagation reactions) நான்கு வகைகளைப் பற்றி கூறுக.

3. டிரைஃபினைல் மெத்தில் உறுப்பிற்கு உடனிசைவு அமைப்புகளை எழுதுக. காற்றின் முன்னிலையில் டிரைஃபினைல் மெத்தில் உறுப்பின் நிறம் மங்குவதற்குக் காரணம் யாது?

4. உறுப்புகள் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடன் நிலவி இருக்கலாம் அல்லது இல்லாமல் இருக்கலாம் என்பதைப்பற்றி வாதம் செய்க. உன்னுடைய வாதத்தில் பின் வருவனவற்றையும் சேர்த்துக் கொள்.

   (1) ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய 1-புரோமோ மற்றும் 1-குளோரோ 2-மெத்தில் பியூட்டேன் சேர்மங்களை புரோமினேற்றம் செய்தால் ஒளி சுழற்றும் தன்மை யுடைய வினைபொருள்களைப் பெறமுடிகிறது; ஆனால் குளோரினேற்றத்தினால் சுழிமாய் கலவைகளையேப் பெற முடிகிறது.

   (2) 1-புரோமோ 2-மெத்தில் பியூட்டேனை புரோமினேற்றம் அடையச் செய்தால், 1-2 டைபுரோமோ 2-மெத்தில் பியூட்டேன் சேர்மம் மட்டும் கிடைக்கிறது. 1-குளோரோ 2-மெத்தில் பியூட்டேனை புரோமினேற்றம் அடையச் செய்தால் 2-புரோமோ 1-குளோரோ 2-மெத்தில் பியூட்டேன் மட்டும் உண்டாகிறது.

5. மிதமான ஹைட்ரஜன் வழங்கும் தன்மையுடைய ஒரு கரைப்பானில் SH t-பியூட்டைல் பெராக்ஸைடு சிதையும் போது நிகழும் வினைகளை எழுதுக. கீழ்க்கண்டவற்றுள் ஏதேனும் ஒன்றிற்கு எவ்வளவு சமன்பாடுகள் எழுத முடியுமோ அவ்வளவையும் எழுதுக. தொடர்தல், பரவுதல் அல்லது முடிதல். அசிட்டோனை விளை பொருளாக உண்டாக்கும் ஒரு வினையை நீ தருகிருயா எனப் பார்த்துக்கொள். கரைப்பான் SHக்குப் பதிலாக சிறந்த ஹைட்ரஜன் வழங்கும் வேருெரு கரைப்பானை எடுத்துக்கொண்டால், அசிட்டோன் விளைச்சலுக்கும் t-பியூட்டைல் ஆல்கஹால் விளைச்சலுக்கும் உள்ள விகிதம் எங்ஙனம் மாறுபடும்?

6. $CH_3 - O - O - CH_3$, t-Bu — O — O — Bu-t ஆகிய இரு சேர்மங்களுக்கும் சிதைவதற்கான கிளர்வுறு ஆற்றல் ஏறக்குறைய ஒன்ருகவேயிருக்கும் போது (37 கி. கலோரி/மோல்), $CH_3 - N = N - CH_3$, t-Bu — N = N — Bu-t ஆகிய இரு சேர்மங்களின் கிளர்வுறு ஆற்றல்கள் முறையே 51, 43 கி. கலோரி/மோல் இருக்கக் காரணம் என்ன? விளக்கம் கூறுக.

7. கூடுவினையில் (cage reaction) உண்டாகும் ஒரு விளை பொருளை கூடு அல்லாத வினையில் உண்டாகும் ஒரு விளை பொருளிலிருந்து வேறுபடுத்தி அறிவதற்கான ஆதாரத்தைக் கூறுக.

8. அசிட்டைல் பெராக்ஸைடு, கரைப்பான் SHல் சிதைவுறும் போது, மீத்தேன், ஈத்தேன் ஆகிய இரண்டும் உண்டாகின்றன. இந்த விளைபொருள்கள் உண்டாவதற்குக் காரணமான மிக முக்கிய வினைகளை எழுதுக. கூடு மற்றும் கூடு அல்லாத வினைவகைகளைக் கவனமாக வேறுபடுத்தி எழுதுக.

9. பென்சாயல் பெராக்ஸைடு, R-உறுப்புகளிஞல் தூண்டப்பட்டு சிதைவுறுவதை விளக்கும் வகையில் இரண்டு வினைவழி முறைகளைக் கூறுக. பென்சாயல் பெராக்ஸைடின் கார்பனைல் தொகுதியில் 0—18ஐ ஏற்றி சிதையச் செய்தால் $RO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}{}^{18}\phi$ கிடைக்கிறது. உன்ஞல் வழங்கப்பட்ட வினைவழி முறைகளில் எது சிறந்தது என்பதை தேர்ந்தெடுக்க இது வழி வகுக்கிறதா என்பதைக் கூறுக.

10. 2500Å அலேவு நீளத்தைக் கொண்ட ஒளியின் ஓர் ஐன்ஸ்டீனில் அடங்கியிருக்கும் ஆற்றல் எவ்வளவு கி. கலோரிகள்?

11. ஒளியினுல் கிளர்வுற்ற நிலேயை அடைந்த ஒரு மூலக்கூறிலிருந்து சக்தி இழக்கப்படுவதற்கு கூடுமான வழிகள் யாவை? ஒவ்வொன்றிற்கும் ஓர் உதாரணம் வழங்கு.

12. தணித்தல், வாயு ஊடகத்தைவிட திரவ ஊடகத்திலேயே பெரிதும் நிகழ்கிறது. இதற்கான ஒரு காரணத்தைத் தருக.

13. ஒளிர்தல் என்பதற்கு வரையறை கூறுக.

14. அசிட்டோனில் இருந்து கிடைக்கப்பெற்ற கார்பன் மோனுக்ஸைடின் குவான்ட்டம் விளேச்சல் 3130Åல் 0.7 ஆகும். ஒரு சோதனேயில் 24 மணி நேரத்தில் 0.5 மோல் கார்பன் மோனுக்ஸைடு உண்டாயிற்று. எவ்வளவு ஐன்ஸ்டீன்கள் சக்தி கொடுக்கப்பட்டிருக்க வேண்டும்? ஒரு விநாடியில் அசிட்டோனுல் உறிஞ்சப்பட்ட குவான்ட்டா எத்தனே?

15. மெத்தில் ஈரிணேய பியூட்டைல் கீட்டேன் ஒளிவேதிச் சிதைவுறுவதால் விளேயக்கூடிய விளேப்பொருள்களேக் கூறுக.

16. தாக்கும் உறுப்புகளேப் பொறுத்தில்லாமல் பூரித ஹைட்ரோகார்பன்களில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் எப்போதும் ஓரிணேய < ஈரிணேய < மூவிணேய என்ற வரிசை வீதத்திலேயே பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றன. இதற்கு விளக்கம் தருக.

17. 2, 3–டை மீத்தைல் பியூட்டேன் குளோரினேற்ற வினேயில் விளேபொருளின் இயைபு, பயன்படுத்தப்படும் கரைப்பானின் வேதித் தன்மையைப் பெரிதும் சார்ந்து காணப்படுகிறதே யொழிய அதன் மின்கோடு புகு ஊடக எண்ணேச் சார்ந்திருப்பதில்லே இக்கருத்தினேப் பற்றி நீ கூற விழைவது யாது?

18. ட்டொலுவின் குளோரினேற்றம் அடையும் வேக வீதத்தை p-ஃபினுக்ஸி தொகுதி அதிகரிக்கவும்

p-நைட்ரோ தொகுதி குறையவும் செய்கின்றன. இதற்கான காரணம் கூறுக. மேற் குறிப்பிட்ட இரு வினைகளையும் அவற்றில் பங்குபெறும் இடை நிலைகளின் உடனிசைவு அமைப்புகளுடன் விரிவான முறையில் விளக்குக.

19. குளோரினுடன் ஒப்பிடும்போது மெத்தில் உறுப்புகளோ அல்லது புரோமின் அணுக்களோ கரைப்பான் விளைவுகளைக் காட்டுவதில்லை. இவ்விரு உறுப்புகளும் வாயு ஊடகம், மந்த கரைப்பான்கள், பென்சீன் ஆகியவற்றில் ஒரே சார்பு வேகவீதத்தில் வினைபடுகின்றன. விளக்குக.

20. புரோமினேற்றங்களில் போலல்லாமல் குளோரினேற்றங்களில் நீண்ட சங்கிலிகள் எளிதில் பெறப்படுகின்றன. காரணம் கூறுக. உறுப்பு சங்கிலித் தொடர் முறையில் அயோடினேற்றம் ஏன் பொதுவாக நிகழ்வதில்லை?

21. குளோரின் ட்டொலுவினுடன் வினைபுரிவதைவிட வளைய ஹெக்சேனுடன் சிறிது வேகமாக வினைபுரிகிறது; ஆனால் புரோமின் வளைய ஹெக்சேனுடன் வினைபுரிவதைவிட ட்டொலுவினுடன் வேகமாக வினைபுரிகிறது. இவற்றை விளக்குக.

22. ஹைட்ரஜன் குளோரைடு அல்லது ஹைட்ரஜன் அயோடைவிட ஏன் ஹைட்ரஜன் புரோமைடு உறுப்பு வினைவழி முறையில் எளிதில் ஒலிஃபின்களுடன் சேர்க்கையில் ஈடுபடுகிறது என்பதைக் காரணத்துடன் விளக்குக.

23. 2-புரோமோ 2-பியூட்டீனின் இரு ஐசோமர்களும் ஹைட்ரஜன் புரோமைடின் அடர்வு அதிகமாக உள்ளபோது, — 80°Cல் ஒரு குறிப்பிட்ட வடிவமைப்புக் கொண்ட விளைபொருளையே உண்டாக்குகின்றன. ஹைட்ரஜன் புரோமைடின் அடர்வு குறைவாக உள்ளபோது இரு ஐசோமர்களும் ஒரேவிதமான கலவை விளைபொருள்களை உண்டாக்குகின்றன. இவற்றை விளக்க ஒரு வினைவழி முறையை வழங்குக.

24. கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு ஸ்டைரீன் சேர்மத்துடன் கூடும்போது டெலோமெர் மட்டும் உண்டாகிறது. ஆனால் 1-ஆக்டீனுடன் கூடும்போது அதிக அளவில் 1-to-1 விளைபொருள் உண்டாகிறது. கார்பன் டெட்ரா

புரோமைடு ஸ்டைரீன், 1-ஆக்டீன் ஆகிய இரண்டுடனும் கூடி 1-to-1 விளைபொருளையேத் தருகிறது. இவற்றிற்கு காரணம் கூறுக.

25. ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு அதிக அடர்வுடன் உள்ளபோது 1-குளோரோ ஹெக்சேனுடன்கூடி சிஸ் (cis) விளைப் பொருளைத் தருகிறது. ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு கூடுவது ஓர் இணைந்த இடைநிலை உறுப்பு மூலம் நிகழ்கிறது என வைத்துக்கொண்டு சிஸ்-பொருள் உண்டாதலுக்கு விளக்கம் தருக. குறைந்த அடர்வில் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு இருக்கும்போது தேர்ந்தெடுத்த முறையில் கூடுதல் நிகழ்வது குறைகிறது என்பதற்கு எங்ஙனம் விளக்கம் தருவாய்?

26. ஸ்டைரீன் பலபடியாதலை துவங்கி வைக்க t-பியூட்டைல் பெராக்ஸைடு பயன்படுத்தும்போது நிகழும் வினைகளை விவரமாக எழுதுக.

27. கீழ்க்கண்ட சங்கிலி மாற்ற கரணிகளுடன் பாலி ஸ்டைரல் உறுப்பு சங்கிலி மாற்ற வினைக்கு உட்படும் போது நிகழும் வேதி வினைகளை எழுதுக: பென்சால் டிஹைடு, ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு, அசிட்டோன், டிரை ஃபினைல் மீத்தேன், ஸ்டைரின், குளோரஃபார்ம், மெத்தில் அயோடைடு, டைஃபினைல் சல்ஃபைடு.

28. உறுப்பு பலபடி ஆக்கலில், ஓர் உறுப்பு ஒலிஃபினுடன் கூடுகின்றன. பரவுதல்படி, குறைந்த கிளர்வுறு ஆற்றலைப் பெற்றுள்ளது; வினைவேகமாக நிகழ்ந்து பெரிய அளவில் பாலிமெர்கள் உண்டாகின்றன. ஆனால் இரு உறுப்புகள் இணையும் முடிதல்படி, பரவுதல்படி, பெற்றுள்ள கிளர்வுறு ஆற்றலைவிட குறைந்த கிளர்வுறு ஆற்றலைப் பெற்றுள்ளது. ஆகவே உறுப்புகள் உண்டானதும் ஏன் உடனடியாக அவை இணைந்து சங்கிலித் தொடர் வினை, நடைபெருதபடி செய்யக் கூடாது? விளக்கம் தருக.

29. பென்சாயல் பெராக்ஸைடிலிருந்து பெறப்பட்ட ஃபினைல் உறுப்புகள் பென்சீனுடன் வினைபட்டு வளைய ஹெக்சாடையினைல் உறுப்பைத் தருவதானல், இவ்வுறுப்பு, சமவிகிதச் சிதைவு அல்லது இருபடி அடையலாம்; ஹைட்ரஜனைப் பிரித்து எடுக்கலாம் அல்லது ஹைட்ரஜனை வழங்கலாம். இந்த ஒவ்வொரு வகை வினைகளையும் ஒரு சமன்பாடுடன் விளக்குக.

30. பென்சாயல் பெராக்ஸைடு பென்சீனில் சிதையும்போது ஃபீனைல் பென்சவேட் உண்டாவதை விளக்க ஒரு வினை வழிமுறை எழுதுக.

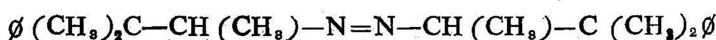
31. p-நைட்ரோ ஃபீனைல் உறுப்பு ட்டொலுவீனைவிட பென்சீனுடன் வேகமாக வினைபுரிகிறது; ஆனால் p-மெத்தில் ஃபீனைல் உறுப்பு இதற்கு எதிர்மாருக வினைபுரிகிறது. இவற்றைக் காரணத்துடன் விளக்குக.

32. 3-அரைல்-3-மெத்தில் பியூட்டனல் சேர்மத்தின் அமைப்பு மாற்றவினை எங்ஙனம் அதில் பதிலீடு அடைந்துள்ள தொகுதிகளினல் பாதிக்கப்படுகிறது.

33. கீழே காட்டப்பட்டுள்ள ஆல்காக்ஸி உறுப்பில், ஃபீனைல் தொகுதியைவிட p நைட்ரோஃபீனைல் தொகுதி இடப்பெயர்ச்சி அடைதல் முந்திக்கொண்டு நிகழ்வதை எவ்விதம் விளக்குவாய்?

$$p - NO_2 - C_6H_4 - C\phi_2 - O$$

34. கீழேதரப்பட்டுள்ள அசோ சேர்மம் சிதைவதால் உண்டாகும் அமைப்பு மாற்றம் அடைந்த, அமைப்பு மாற்றம் அடையாத ஆகிய எல்லா ஹைட்ரோகார்பன் விளைபொருள்களையும் தருக.



$$\phi(CH_3)_2C-CH(CH_3)-N=N-CH(CH_3)-C(CH_3)_2\phi$$

மேற்கோள் நூற் பட்டியல்
(Bibliography)

Chapter 1
முன்னுரை

1. W. A. Waters : The Chemistry of Free Radicals, 1946, Clarendon Press, Oxford.

2. Moore, W. J. : Physical Chemistry, Third Edition, Englewood Cliffs, N. J., Prentice Hall Inc., 1963. See p. 50, Heats of Reaction; p 57, Bond Energies; Chap. 8, Kinetics.

3. Jack Hine : Physical Organic Chemistry, International Student Edition, McGraw Hill Book Company, Inc.

4. D. J. E. Ingram : Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance, Butterworth and Co. Ltd, London, 1958.

5. William A, Prayor : Introduction to Free Radical Chemistry, (C) 1966, Englewood Cliffs, N. J. : Prentice Hall Inc.

6. E. E. Turner and M. M. Harris : Organic Chemistry - 1952, Longmans, Green and Co. Ltd., London.

7. Kenneth Conrow and Richard N. McDonald : Deductive Organic Chemistry - A Short Course - 1966 Addison, Wesley Publishing Company Inc., U.S.A.

Chapter 2

வீரிய தனி உறுப்புக்கள்

1. Rice and Rice : Aliphatic Free Radicals, The John Hopkins Press.
2. W. A. Waters : The Chemistry of Free Radicals, 1946, Clarendon Press, Oxford.

Chapter 3

வெப்பச் சிதைவு

1. Jack Hine : Physical Organic Chemistry, International Student Edition, McGraw Hill Book Company.
2. F. A. Paneth and W. Hofeditz : 62, 1335 (1929)
3. F. A. Paneth and W. Lautsch, J. Chem. Soc.; 380 (1935).
4. I. L. Finar : Organic Chemistry, Vol. I., ELBS.

Chapter 4

ஒளிச்சிதைவு

1. Hammond, G.S. and Turro, N.J., : Organic Photochemistry, Science, 142 (1963), 1541.
2. W. A. Pryor : Introduction to Free Radical Chemistry, (C) 1966, Englewood Cliffs, N. J. Prentice Hall.
3. Pearson : Free Radicals : Annual Reports of Chem. Society, London, 1937.
4. Leermakers, P.A., and Vesley, G.F. : Organic Photochemistry and the Excited State, J. Chem. Ed., 41 (1964), 535.

Chapter 5

கரிம ஹாலைடுகள் சோடியம் ஆவியுடன் வினைதல்

1. Jack Hine : Physical Organic Chemistry, International Student Edition, McGraw Hill Book Company, Inc.
2. W. A. Waters : The Chemistry of Free Radicals, 1946, Clarendon Press, Oxford.

Chapter 6

மின் பகுப்பு

1. I. L. Finar : I Organic Chemistry, Vol., ELBS.
2. Jack Hine : Physical Organic Chemistry, McGraw Hill Book Co., Inc.

Chapter 7

ஏற்ற ஒடுக்க வினைகள்

1. W. A. Pryor : Introduction to Free Radical Chemistry, (C) 1966, Englewood Cliffs, N, J. Prentice Hall Inc.
2. W. A. Waters : The Chemistry of Free Radicals, 1946 - Clarendon Press, Oxford.

Chapter 8

பெராக்ஸைடுகள், அசோ சேர்மங்கள் சிதைதல்

1. Jack Hine : Physical Organic Chemistry, Mc Graw Hill Book Co., Inc.
2. O. J. Walker and G. L. E. Wild, J. Chem. Soc.; 1132, (1937).
3. D. H. Hey: J. Chem. Soc.; 1966 (1934).

Chapter 9

நீண்ட வாழ்வு தனி உறுப்புகள்

1. N. W. Taylor : J. Am. Chem. Soc.; 48, 854 (1926).
2. C. S. Marvel, M. B. Mueller, C. M. Himel and J. F. Kaplan : J. Am. Chem. Soc.; 61, 2771 (1939).
3. K. Ziegler, P. Orth and K. Weber : Ann. 504, 131 (1933).

Chapter 10

தனி உறுப்புகளின் கான்ஃபர்மேஷன் (வடிவமைப்பு)

1. W. A. Pryor : Introduction to Free Radical Chemistry, (C) 1966, Englewood Cliffs, N. J. Prentice Hall, Inc.

Chapter 11

ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுக்கும் வினைகள்

1. W. A. Pryor : Introduction to Free Radical Chemistry.
2. Gritter, R. J. : Free Radical Chemistry in Solution, J. Chem. Ed., 35 (1958), 475.
3. De La Mare, H. E. and Vaughan, W. E. : Detection and Reactions of Alkyl Free Radicals in the Gas Phase, J. Chem. Ed., 34 (1957) 10.

Chapter 12

ஹாலஜனேற்றம்

1. Jack Hine: Physical Organic Chemistry, McGraw Hill Book Co. Inc.
2. I. L. Finar: Organic Chemistry, Vol I, E.L.B.S.

Chapter 13

கூட்டு வினைகள்

1. W. A. Pryor : Introduction to Free Radical Chemistry - (C) 1966.
2. E. E. Turner and M. M. Haris : Organic Chemistry, 1952, Longmans, Green and Co. Ltd., London.

Chapter 14

தனி உறுப்பு பலபடி ஆக்கல்கள்

1. Ferington, T.E. : Kinetics of Polymer Formation by Free Radical Mechanisms, J. Chem. Ed., 35 (1959), 174.
2. Mayo, F. R : Contributions of Vinyl Polymerisation to Organic Chemistry, J. Chem. Ed.; 36 (1959) 157.
3. Moore W. J. : Physical Chemistry (3rd ed) - Englewood Cliffs, N. J. Prentice Hall, Inc. 1963 - See **Chap, 19.**

Chapter 15
அரோமாட்டிக் பதிலீடு

1. I. L. Finar : Organic Chemistry, Vol I., ELBS.
2. E. E. Turner and M. M. Harris : Organic Chemistry, 1952, Longmans, Green and Co. Ltd., London.

Chapter 16
தனி உறுப்பு அமைப்பு மாற்றங்கள்

1. W. A. Pryor : Introduction to Free Radical Chemistry, (C) 1966.
2. W. A. Waters : The Chemistry of Free Radicals, 1964 Clarenden Press, Oxford.
3. C. Walling : Free Radicals in Solution - John Wiley and Sons, Inc., New York, 1957.
4. Jack Hine : Physical Organic Chemistry, 1952 - Mc Graw Hill Book Company. Inc.
5. Moore. W. J. : Physical Chemistry (3rd Ed) - Englewood Cliffs, N. J. Prentice Hall Inc. 1963.

கலைச்சொற்கள்

(ஆங்கிலம் — தமிழ்)

A

Absorbent	—	உறிஞ்சி
Absorption	—	உறிஞ்சல்
Absorption band	—	உட்கவர் பட்டை
Abstraction	—	பிரித்தெடுத்தல்
Acceleration	—	முடுக்கம்
Accelerator	—	முடுக்கி
Activator	—	கிளர்வு பெற்ற
Activated state	—	கிளர்வுற்ற நிலை
Activation energy	—	கிளர்வுகொள் ஆற்றல், கிளர்வுறு ஆற்றல்
Addition reactions	—	கூட்டு வினைகள்
An-ion	—	நேர் அயனி
Atom transfer process	—	அணு இடமாற்ற முறை
Atmospheric pressure	—	காற்று மண்டல அழுத்தம், வளி மண்டல அழுத்தம்
Auto catalyst	—	சுயவேக மாற்றி, தானே வினையுறு வேகமாற்றி
Auto oxidant	—	தானே ஆக்ஸிஜன் ஏற்றும் பொருள்
Auto oxidation	—	சுய ஆக்ஸிஜனேற்றம்

B

Bimolecular reaction	—	இரு மூலக்கூறு வினை
Bimolecular process	—	இரு மூலக்கூறு வினைதல் முறை
Bond	—	பிணைப்பு
Bond dissociation energy	—	பிணைப்பு பிளவு ஆற்றல்

Bond energy — பிணைப்பு ஆற்றல்
Bridged radical — இணைந்த உறுப்புகள்
Bromination — புரோமினேற்றம்

C

Cage radicals — கூடு உறுப்புகள்
Calorie — கலோரி
Calorimetry — வெப்ப அளவியல்
Calorimetric measurements — நிற அளவியல்
Cat-ion — எதிர் அயனி
Chain reaction — சங்கிலித் தொடர் வினை
Chemical de-excitation process — வேதி கிளர்வு அழிமுறை
Chlorination — குளோரினேற்றம்
Cis-addition — ஒரு பக்கச் சேர்க்கை
Coefficient of friction — உராய்வு குணகம்
Conformation — வடிவமைப்பு, அமைப்பு வச ஆய்வு
Coplanarity — ஒருதள அமைப்பு
Copolymers — இணைபடிகள்
Copolymerisation — இணை பலபடி ஆக்கல்
Cyclic transition state — வளைய இடை நிலை

D

Deactivation — கிளர்வு நீக்கம்
Definition — வரைவிலக்கணம், வரையறை
Delocalisation — உள்ளடங்கா நிலை
Delocalised bond — உள்ளடங்காப் பிணைப்பு
Detection — கண்டறிதல்
Detonation — தூண்டி வெடித்தல்
Diamagnetism — டயா காந்தம்
Dielectric constant — மின்கோடு புகுஊடக எண் மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலி
Dilute — நீர்த்த
Dimer — இருபடி
Dimerisation — இருபடியாக்கல்
Diradical — டை உறுப்பு
Disproportionation — சமவிகிதச் சிதைவு
Dissociation constant — பிரிகை மாறிலி

E

Electrolysis — மின் பகுப்பு
Electron — எலக்ட்ரான்
Electron delocalisation — எலக்ட்ரான் உள்ளடங்கா நிலை
Electron paramagnetic resonance — எலக்ட்ரான் பாராகாந்த ஒத்த அதிர்வு
Electron spin resonance — எலக்ட்ரான் சுழற்சி ஒத்த அதிர்வு, எலக்ட்ரான் சுழற்சி உடனிசைவு
Electrophilic — எலக்ட்ரான் கவர்
Electrophilic aromatic substitution — எலக்ட்ரான் கவர் அரோமேட்டிக் பதிலீடு
Electrophilic reagent — எலக்ட்ரான் கவர் கரணி
Electrostatic repulsion — நிலைமின் வெறுத்தல்
Enantiomorphs — எதிர் வடிவங்கள்
Energy — ஆற்றல்
Energy transfer — ஆற்றல் மாற்றம்
Enhanced — உயர்த்தப்பட்ட
Equilibrium — சமநிலை
Equimolecular — சம மூலக்கூறு
Excited state — கிளர்வுற்ற நிலை

F

First order reaction — முதல் வகை வினை
Fission — பிளத்தல்
Fluorination — ஃபுளுரினேற்றம்
Fragmentation reaction — உட்சார்ந்த பிளவு வினைகள்
Free energy — விடுபடும் ஆற்றல்
Free radical — தனி உறுப்பு, தனித்தியங்கு உறுப்பு
Friction — உராய்வு

G

Ground state — கீழ் மட்டநிலை
Group — பிரிவு, தொகுதி

H

Half life period — பாதிச் சிதைவு காலம்
Head tail polymer — தலைவால் இணை பலபடி
Heat capacity — வெப்பக் கொள்ளளவு

Heat of formation — உருவாக்கல் வெப்பம்
Heat of reaction — வினை வெப்பம்
Heterogeneous — சமச்சீரற்ற
Heterolytic fission — சமமற்ற பிளவு
Homogeneous — சமச்சீருள்ள
Homolytic fission — சமப் பிளவு
Hybrid — கலப்பு
Hybridisation — இனக்கலப்பு ஆக்கல்
Hydrolysis — நீராற் சிதைவு, நீராற் பகுப்பு
Hydrogenolysis — ஹைட்ரஜனால் பகுப்பு

I

Inductive effect — எலக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவு
Inhibition — தடுத்தல்
Inhibitors — தடுப்புப் பொருள்கள்
Initiation — துவக்கம்
Initiation step — துவக்கப்படி
Integration — தொகை காணல்
Internal rearrangement — உள் அமைப்பு மாற்றம்
Inter conversion — இடை மாற்றம்
Inter molecular — மூலக்கூறுகள் இடைப்பட்ட
Intra molecular — மூலக்கூற்றின் உட்சார்ந்த
Intra molecular mechanism — மூலக்கூறு உட்சார்ந்த வினை வழி முறை
Iodination — அயோடினேற்றம்

L

Labile — நிலை மாறும்
Localised bond — உள்ளடங்கிய பிணைப்பு

M

Magnetic moment — காந்தத் திருப்புத் திறன்
Magnetic susceptibility — காந்த ஏற்புத்திறன்
Mechanism — வழி முறை
Microwave region — நுண் அலைப்பகுதி
Molecular dissociation — மூலக்கூறு பிரிகை
Molecular rearrangement — மூலக்கூறு இடமாற்றம்
Molecule induced homolysis — மூலக்கூறினால் தூண்டப்படும் சமப்பிளவு
Monomer — ஒருபடி

N

Neutral radical — நடுநிலை உறுப்பு
Non-polar solvents — மின் முனைவற்ற கரைப்பான்
Nucleophilic reagent — கருக்கவர்வினைப்பொருள்

O

Optical activity — ஒளி சுழற்றும் தன்மை
Organo metallic — கரிம உலோக
Ortho isomer — ஆர்த்தோ ஐசோமர்

P

Paramagnetic resonance — பாரா காந்த உடன் இசைவு
Paramagnetism — பாரா காந்தம்
Photochemistry — ஒளி வேதியியல்
Photo-chemical decomposition — ஒளி வேதிச் சிதைவு
Photo-chemical halogenation — ஒளி வேதி குளோரினேற்றம்
Photohalogenation — ஒளிவழி ஹாலஜன் ஏற்றம்
Photolysis — ஒளிச்சிதைவு
Physical deexcitation — பௌதிக கிளர்வு அழிமுறை
Plane of symmetry — சீர்மைத் தளம்
Polar effects — முனைவு விளைவுகள்
Polymer — பலபடி
Polymerisation — பலபடி ஆக்கல்
Primary radical — ஓரிணைய உறுப்பு
Pyrolysis — வெப்பச் சிதைவு

Q

Quantum yield — குவான்ட்டம் பலன்
Quenching — தணித்தல்

R

Racemisation — இடவலம்புரி சம நிலையாக்கல்
Radical — உறுப்பு
Radical fragmentation — உறுப்பு உட்சார்ந்த பிளவு
Radical polymerisation — உறுப்பு பலபடி ஆக்கல்
Radical process — உறுப்பு முறை
Radical scavengers — உறுப்பு நீக்கிகள்
Rate constants — வேக மாறிலிகள்

Reaction co-ordinate — வினை அச்சு
Reaction Mechanism — வினைவழி முறை
Reactivity — வினைத்திறன்
Rearrangement — அமைப்பு மாற்றம்
Redox indicators — ஏற்ற ஒடுக்கக் காட்டிகள்
Redox reactions — ஏற்ற ஒடுக்க வினைகள்
Resonance — உடன் இசைவு
Resonance energy — உடன் இசைவு ஆற்றல்

S

Secondary radicals — ஈரிணைய உறுப்பு
Selectivity — தேர்ந்தெடுக்கும் திறன்
Solvent effect — கரைப்பான் செயல்
Spectra — நிறநிரல்
Steric hindrance — கொள்ளிடத் தடை
Synthesis — தொகுப்பு

T

Termination — முடிதல்
Trans — மாறு பக்க
Trans-addition — மாறுபக்கச் சேர்க்கை
Transfer agent — மாற்ற கரணி
Transition state — இடைநிலைத் தன்மை

சில குறியீடுகள்

α ஆல்பா (Alpha)

β பீட்டா (Beta)

γ காமா (Gamma)

δ டெல்டா (Delta)

η ஈட்டா (Eta)

θ தீட்டா (Theta)

λ லேம்படா (Lambda)

μ மியு (Mu)

ν நியு (Nu)

π பை (Pi)

ϕ ஃபை (Phi)

ρ ரோ (Rho)

Σ σ சிக்மா (Sigma)

ω ஓமிகா (Omega)

ϵ எப்சிலான் (Epsilon)

